

R É U S S I R L E P C E M T

Chimie générale

S. D. Bresnick



Éditions Pradel

من صنع إليكم معروفا فكافئوه

فإن لم تجدوا ما تكافئونه

فادعوا له حتى تروا أنكم قد كافأتموه

1 Les concepts préliminaires

NA

I. LES DÉFINITIONS ET RELATIONS FONDAMENTALES UTILISÉES EN CHIMIE

Avant que des problèmes conceptuels ou quantitatifs puissent être résolus en chimie, certaines définitions et concepts de base doivent être étudiés. Ce premier chapitre traite des fondements de la stœchiométrie et de l'oxydoréduction, ainsi que de la manière d'équilibrer les équations chimiques. La compréhension de ces sujets est importante à la fois pour le succès dans les cours de chimie et pour la compréhension des chapitres qui suivent.

Un atome est le plus petit composant neutre d'un élément qui ait toutes les propriétés chimiques de cet élément. Comme il sera étudié dans le chapitre 2, les atomes sont composés de particules subatomiques : les protons, les neutrons et les électrons. Pour toutes les applications pratiques, un atome peut être considéré comme ayant un centre très petit, le noyau, qui contient à la fois des protons et des neutrons. Les électrons forment un nuage autour du noyau. L'espace occupé par les électrons (le nuage d'électrons) est considérable si on le compare au noyau. Le nombre atomique d'un atome est le nombre de protons que contient cet atome.

Dans de nombreuses substances, les atomes sont liés entre eux par des liaisons chimiques et forment des molécules. La composition d'une molécule peut être exprimée par sa formule moléculaire, ce qui consiste à écrire les symboles des atomes qu'elle contient avec les indices numériques indiquant combien d'atomes de chaque type sont présents dans la molécule.

Une mole est la quantité de substance qui contient une quantité de particules égale au nombre d'Avogadro. Le nombre d'Avogadro est d'environ $6,02 \times 10^{23}$. Donc, une mole d'atomes contient $6,02 \times 10^{23}$ atomes.

Le poids atomique d'un élément est la moyenne des poids de tous les isotopes de l'élément. Les isotopes sont des atomes d'un même élément qui ont une masse différente mais ont le même nombre atomique (des atomes avec le même nombre de protons mais un nombre différent de neutrons). La stœchiométrie est l'étude des relations molaires entre les atomes et les composés.

A. Le poids atomique et le poids moléculaire

Lors des calculs chimiques, vous avez souvent besoin de calculer la masse d'un élément ou d'une molécule. Ce calcul est effectué en recherchant le poids atomique de l'élément sur la table périodique. Le poids atomique est le plus grand des deux nombres qui y sont donnés pour chaque élément. Le nombre le plus petit est habituellement le nombre atomique. Le poids moléculaire se calcule en additionnant les poids atomiques individuels des éléments constituant le composé. *L'exemple 1-1* illustre le calcul du poids moléculaire.

Une erreur faite couramment dans le calcul du poids moléculaire est de ne pas multiplier par tous les indices présents dans la formule moléculaire. Par exemple, une molécule de formule $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ devrait être considérée comme étant $\text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12}$ pour le calcul du poids moléculaire.

Exemple 1-1 : Quel est le poids moléculaire de C

Solution : Recherchez les poids atomiques du carbone et de l'hydrogène ($\text{C} = 12$ et $\text{H} = 1$).

Multipliez chacun par le nombre de ce type d'atome, additionnez ensuite le résultat. Poids moléculaire = $(12 \times 6) + (1 \times 6) = 78 \text{ g/mol}$.

B. La formule empirique comparée à la formule moléculaire

Les formules chimiques sont déduites empiriquement, ce qui signifie que des expériences doivent être faites pour déterminer la masse réelle des éléments entrant dans le composé ou leur pourcentage en poids. La formule empirique (FE) d'un composé est la plus petite proportion entière possible des différents types d'atomes présents dans le composé.

La formule moléculaire (FM) est un multiple entier de la formule empirique. Elle exprime le nombre réel d'atomes qui sont liés par une liaison chimique pour former une molécule. Par exemple, la formule moléculaire du benzène est C_6H_6 . Notez le rapport 1/1 du carbone et de l'hydrogène, ce qui donne comme formule empirique CH.

La formule moléculaire peut être déterminée si le poids moléculaire et la formule empirique du composé sont connus. Le quotient du poids moléculaire du composé par le poids moléculaire de la formule empirique fournit le multiple entier dont la formule moléculaire peut être déduite. *L'exemple 1-2* montre comment une formule moléculaire se détermine à partir du poids moléculaire et de la formule empirique.

Comment déterminez-vous expérimentalement le poids moléculaire d'un composé ? Habituellement par des études de ce composé dans son état gazeux. Si un composé est pesé et ensuite vaporisé à température et volume constants, son poids moléculaire gazeux peut être déterminé.

Exemple 1-2 : Le glucose a une formule empirique de CH

Solution : Le poids empirique du glucose est $12 + 1 + 1 + 16 = 30$. $180/30 = 6$ unités empiriques dans la molécule. La formule moléculaire est $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

C. La description de la composition par le pourcentage de masse

De nombreuses méthodes analytiques ne donnent pas directement la formule empirique. À la place, un pourcentage de masse est obtenu pour chacun des éléments présents dans l'échantillon. La formule empirique peut ensuite être déterminée de la composition en pourcentage de masse (*exemple 1-3*). Pour déterminer la formule empirique à partir des pourcentages de masse, suivez les étapes ci-dessous :

- Supposez qu'il s'agit de 100 grammes du composé. (Ce chiffre rend les calculs plus faciles.)
- Trouvez le nombre de moles de chaque élément du composé.
- Divisez chacun de ces nombres de moles par la plus petite valeur obtenue au stade 2.
- Finalement, multipliez tout par le plus petit facteur qui donne des nombres entiers. Ces nombres sont les indices de la formule empirique.

D. Le concept de mole et le nombre d'Avogadro

Bien que certains termes aient déjà été définis, une approche plus détaillée est nécessaire. La compréhension du concept de mole est indispensable à la compréhension de la chimie.

Exemple 1-3 : On a déterminé qu'un hydrocarbure contenait 20 % de sa masse en hydrogène.

Déterminez sa formule empirique.

Solution : D'abord, réalisez qu'un hydrocarbure ne contient que du carbone et de l'hydrogène, donc sa composition réelle en pourcentage est de 20 % d'hydrogène et de 80 % de carbone. Ensuite, suivez ces étapes :

- Supposez qu'il s'agit de 100 g d'hydrocarbure : comme 20 % de 100 g représentent 20 g et 80 % de 100 g, 80 g, il y a 20 g d'hydrogène et 80 g de carbone.
- Convertissez chacune de ces masses en moles :
 $(80 \text{ g}) (1 \text{ mol}/12 \text{ g C}) = 6,67 \text{ mol}$
 $(20 \text{ g}) (1 \text{ mol}/1 \text{ g H}) = 20 \text{ mol}$
- Divisez chacun de ces résultats par le plus petit nombre :
 $6,67 / 6,67 = 1$
 $20 / 6,67 = 3$
- Multipliez par le plus petit facteur qui rende ces nombres entiers (1 dans ce cas). Donc la formule empirique est CH_3 .

Les éléments réagissent par fractions déterminées de leur poids. Ces observations ont mené à la conception moderne des moles et de la stœchiométrie. Comme les atomes et les molécules sont extrêmement petits, il ne convient pas d'utiliser des quantités telles que les douzaines ou des comptages individuels pour définir une quantité d'atomes ou de molécules. Le nombre de douzaines d'atomes nécessaire pour atteindre un gramme est un nombre extrêmement grand. La mole est une quantité qui rend beaucoup plus facile la prise en compte de grands nombres de molécules. Une mole d'atomes est le nombre d'atomes de C-12 qui pèse exactement 12 g. Ainsi, comme il a été défini précédemment, une mole d'atomes est équivalente à $6,02 \times 10^{23}$ atomes.

En résumé, une mole de n'importe quel type d'atome ou de composé est le nombre d'atomes qui a un poids égal au poids atomique ou moléculaire. En conséquence, l'unité appropriée pour les poids atomiques sur la table périodique est le gramme par mole (g/mol). Les *exemples 1-4* et *1-5* montrent comment calculer le nombre de moles dans une quantité d'un gramme d'une substance.

Puisqu'une mole d'une substance contient le nombre d'Avogadro de particules de cette substance, il est aisé de calculer le nombre d'atomes qui se trouvent dans une certaine masse d'un composé. Un bon exemple de ce calcul est donné dans *l'exemple 1-6*.

Exemple 1-4 : Combien y a-t-il de moles d'O

Solution : Moles d'O₂ = $(48 \text{ g}) (1 \text{ mol}/32 \text{ g}) = 1,5 \text{ mol}$

Exemple 1-5 : Combien y a-t-il de moles dans 50 g de CH

Solution : Moles de CH₄ = $(50 \text{ g}) (1 \text{ mol}/16,04 \text{ g}) = 3,12 \text{ moles}$

Exemple 1-6 : Combien y a-t-il d'atomes de carbone et d'hydrogène dans 25 g de CH

Solution : $[25 \text{ g CH}_4 / (16 \text{ g/mol CH}_4)] (1 \text{ mol C} / 1 \text{ mol CH}_4) (6,02 \times 10^{23}) = 9,41 \times 10^{23}$ atomes de C
 $25 \text{ g CH}_4 / (16 \text{ g/mol CH}_4) (4 \text{ mol H} / 1 \text{ mol CH}_4) (6,02 \times 10^{23}) = 3,76 \times 10^{24}$ atomes d'H

E. La densité

La matière a une masse et occupe de l'espace (ou volume). La densité se réfère à la manière dont la masse est reliée au volume et elle est représentée par la formule :

$$\text{densité} = \frac{m}{v}$$

m = masse (unité : habituellement le gramme)
v = volume (unités : litre, millilitre ou centimètre cube)

La densité est une propriété intrinsèque d'une substance, ce qui signifie qu'elle ne dépend pas de la quantité de matière. Cependant, le volume d'une substance change avec la température ; donc, la densité dépend de la température et elle est habituellement exprimée pour une température donnée.

Vous êtes probablement conscient des différences de densité des choses autour de vous. Par exemple, vous savez qu'un morceau d'acier pèse plus qu'un morceau de bois de même volume et que l'huile flotte au-dessus de l'eau. Vous avez également rencontré des exemples de différences de densité au laboratoire de chimie organique, lorsqu'un liquide comme le chloroforme (CHCl_3) tend à former une couche en dessous d'une couche d'eau moins dense.

F. Le nombre d'oxydation

Avant de commencer l'étude des nombres d'oxydation, vous devriez revoir la signification de l'oxydation et de la réduction.

Oxydation : Une perte d'électrons ou une augmentation du nombre d'oxydation.

Réduction : Un gain d'électrons ou une diminution du nombre d'oxydation.

Le nombre d'oxydation ou état d'oxydation d'un atome dans un composé est une représentation numérique fixée du caractère positif ou négatif de cet atome. En d'autres termes, c'est le nombre d'électrons qu'un atome a gagné ou perdu (par rapport à son état normal) lorsqu'il se combine avec d'autres atomes.

Quelques règles de base pour attribuer les nombres d'oxydation sont les suivantes :

- La somme des nombres d'oxydation des atomes d'une molécule ou d'un ion doit être égale au changement global du corps (par ex. : pour O_2 , la somme des états d'oxydation des deux atomes doit être zéro ; pour SO_4^{2-} , la somme des états d'oxydation du soufre et des quatre atomes d'oxygène est -2).
- Le nombre d'oxydation d'un élément libre, non chargé, est zéro (ex. : O_2 , H_2 , Na , Cl_2).
- Les métaux alcalins que l'on trouve dans la première colonne de la table périodique (groupe I) ont un nombre d'oxydation de $+1$ dans les composés (ex. : Na^+ , K^+).
- Les métaux alcalins terreux rencontrés dans la deuxième colonne de la table périodique (groupe II) ont un nombre d'oxydation de $+2$ dans les composés (ex. : Ca^{+2} , Mg^{+2}).
- Les halogènes, rencontrés dans la sixième colonne à partir de la droite de la table périodique (groupe VII), ont habituellement un nombre d'oxydation de -1 (ex. : Cl^- , Br^-).
- L'oxygène a un nombre d'oxydation de -2 , excepté dans les peroxydes (ex. : H_2O_2) où il

est de -1 ou dans les composés avec le fluor (ex. : OF_2) où il est de $+2$.

- L'hydrogène a un nombre d'oxydation de $+1$ quand il est lié à un non-métal et de -1 quand il est lié à un métal ; par ex. : dans H_2O , l'hydrogène est lié à l'oxygène, un nonmétal donc, son nombre d'oxydation est $+1$; dans LiH , l'hydrogène est lié à un métal, donc son état d'oxydation est -1 .

1. Les agents oxydants et réducteurs habituels

a. Agent oxydant : le corps qui, dans une réaction redox, accepte des électrons.

Le résultat de cette action est que l'agent oxydant est réduit et que l'autre corps est oxydé. Habituellement, les éléments non métalliques comme ceux du groupe VI (ex. : l'oxygène) et VII (ex. : le chlore) gagnent des électrons afin d'obtenir une configuration de gaz rare.

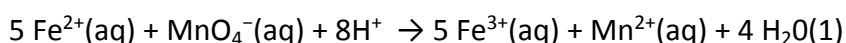
b. Agent réducteur : le corps qui, dans une réaction redox, donne des électrons.

Le résultat de cette action est que l'agent réducteur est oxydé et que l'autre corps est réduit. Habituellement, les agents métalliques des groupes I et II (ex. : le sodium et le magnésium) ou les métaux de transition (ex. : l'argent et le titane) perdent des électrons afin d'obtenir une configuration électronique plus stable.

2. La titration redox

Comme dans le cas des autres titrations, la titration redox utilise une concentration connue d'un réactif, dans une réaction quantitative avec stœchiométrie connue, pour déterminer la concentration inconnue d'un autre réactif. Le trait distinctif d'une réaction redox est qu'elle implique l'oxydation et la réduction des corps réactifs. *L'exemple 1-7* est une titration redox utilisée dans l'analyse quantitative du minerai de fer.

Exemple 1-7 : Etant donnée la réaction suivante dans laquelle 34,6 ml de 0,11 M de KMnO_4



Solution : 1. Calculez le nombre de moles d'agent oxydant : $\text{mol KMnO}_4 = (0,11 \text{ mol/l})(0,0346 \text{ l}) = 0,00381 \text{ mol}$

2. Utilisez la stœchiométrie de la réaction pour calculer le nombre de moles du réactif inconnu : $\text{mol Fe}^{2+} = (0,00381 \text{ mol KMnO}_4)(5 \text{ mol Fe}^{2+}/1 \text{ mol KMnO}_4) = 0,01905 \text{ mol Fe}^{2+}$

3. Convertissez cette valeur en grammes : $\text{g Fe}^{2+} = (0,01905 \text{ mol Fe}^{2+})(55,85 \text{ g/mol Fe}^{2+}) = 1,064 \text{ g Fe}^{2+}$

4. Calculez le pourcentage de masse : $\% \text{ de masse en Fe}^{2+} = (1,064 \text{ g Fe}^{2+}/3,52 \text{ g minerai})(100 \%) = 30,2 \%$

Exemple 1-8 :

Retour au début

II. LA DESCRIPTION DES RÉACTIONS PAR LES ÉQUATIONS CHIMIQUES

Les réactions chimiques peuvent être décrites par des mots mais les chimistes préfèrent utiliser

des équations chimiques pour décrire plus rapidement les réactions chimiques.

A. Les conventions d'écriture des réactions chimiques

Les réactifs sont les substances qui interagissent l'une avec l'autre : ils sont représentés dans la partie gauche de l'équation. Les produits sont les substances formées au cours de la réaction : ils sont représentés dans la partie droite de l'équation. Une flèche dirigée de gauche à droite indique que les réactifs sont transformés en produits (*exemple 1-8*).

Les symboles placés après les formules chimiques indiquent l'état physique des substances :

(s) = solide

(g) = gazeux

(l) = liquide

(aq) = solution aqueuse

B. L'équilibration des équations, y compris les équations d'oxydoréduction

Voici deux règles de base pour équilibrer les équations :

- l'équilibration des masses : le nombre de chaque type d'atome des deux côtés de l'équation doit être égal ;
- l'équilibration des charges : la charge nette des deux côtés de l'équation doit être égale.

Pour la plupart des équations, vous devriez équilibrer par l'observation (essais et erreurs). L'*exemple 1-9* expose le concept d'équilibration des masses. Notez que l'équilibration est effectué par essais et erreurs.

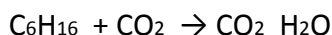
Dans les réactions redox, l'équilibration par essais et erreurs est difficile et inefficace en raison des nombres d'atomes différents des deux côtés de l'équation. De plus, souvent les charges ne s'équilibrent pas. Bien que les techniques décrites en conséquence puissent paraître d'un niveau avancé pour un premier chapitre, les principes concernés ne sont qu'une simple application des règles d'équilibration des masses et des charges.

Deux approches systématiques utilisées pour équilibrer les équations redox sont décrites côte à côte dans le *tableau 1-1*, suivies par un exemple montrant les deux méthodes. La méthode 1 est couramment utilisée dans les manuels pour souligner que les réactions redox impliquent des transferts d'électrons. Certains étudiants semblent trouver la méthode 2 un peu plus facile et plus rapide. Ne soyez pas frustrés par l'équilibration des réactions redox. Cela devient plus facile avec la pratique.

Les *exemples 1-10* et *1-11* montrent l'usage de chacune des méthodes décrites pour équilibrer une réaction d'oxydoréduction. Essayez de suivre les exemples soigneusement. Pour la plupart des cours de chimie, vous n'avez besoin de connaître qu'une seule technique d'équilibration des équations redox. Rappelez-vous d'utiliser celle des deux techniques qui vous semble la plus facile.

L'*exemple 1-10* montre l'équilibration d'une réaction redox en solution acide et l'*exemple 1-11* montre les mêmes étapes pour une réaction en solution basique.

Exemple 1-9 : Équilibrez la réaction suivante :



Solution :

- Commencez par équilibrer les atomes de carbone. Il y a six carbones sur la gauche et un carbone à droite. Ajoutez un coefficient de 6 du côté droit :

$$\text{C}_6\text{H}_{16} + \text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- Equilibrez l'hydrogène en remarquant qu'il y a 16 atomes d'hydrogène sur la gauche et 2 atomes d'hydrogène sur la droite. Ajoutez un coefficient de 8 du côté droit :

$$\text{C}_6\text{H}_{16} + \text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$$
- Equilibrez l'oxygène. Notez un total de 20 oxygènes sur la droite (12+8) et 2 sur la gauche. Ajoutez un coefficient de 10 en face de l'oxygène gaz. Voici l'équation équilibrée :

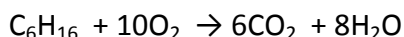


Tableau 1-1. Règles pour l'équilibration des réactions d'oxydo-réduction

Méthode 1	Méthode 2
1. Identifier le corps qui est oxydé ou réduit	1. Identifier le corps qui est oxydé ou réduit
2. Séparer en demi-réactions	2. Déterminer les états d'oxydation
3. Equilibrer tous les éléments sauf O et H	3. Equilibrer tous les éléments sauf O et H
4. Equilibrer par rapport à O a - en milieu acide, ajouter H ₂ O au côté ayant moins d'O b - en milieu basique, ajouter H ₂ O au côté ayant plus d'O pour égaler la quantité nécessaire de l'autre côté	4. Calculer le changement d'état d'oxydation pour chaque type de corps L'augmentation du nombre d'oxydation pour le corps oxydé doit être égale à la valeur absolue de la diminution du nombre d'oxydation du corps réduit
5. Equilibrer chaque demi-réaction par rapport à H a - en milieu acide, ajouter H ⁺ au côté manquant de H b - en milieu basique, ajoutez OH ⁻ au côté manquant de H	5. Equilibrer la charge ;; utiliser H ⁺ en milieu acide et OH ⁻ en milieu basique
6. Equilibrer la charge avec les électrons	6. Equilibrer l'hydrogène et l'oxygène avec H ₂ O
7. Rendre les électrons égaux dans chaque demiréaction en multipliant par le facteur approprié	
8. Ajouter les demi-réactions et supprimer ou	

combiner les termes semblables

Exemple 1-10 : Equilibrez cette réaction chimique en milieu acide : Fe

Méthode 1	Méthode 2
1. et 2. Oxydation : $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$ réduction : $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1. et 2. corps état d'oxydation à gauche à droite $\begin{array}{ccc} \text{Fe} & & \text{O} \\ +2 & & 0 \end{array}$
3. Tous les éléments sauf O et H sont équilibrés	3. Tous les éléments sauf O et H sont équilibrés
4. $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	4. <p> $\begin{array}{ccc} & & \text{O} \\ +2 & 0 & +3 & -2 \\ \text{Fe}^{+2} + \text{O}_2 & \rightarrow & \text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O} \end{array}$ </p> <p>Changement de l'état d'oxydation du Fe $= (3 - 2) = 1$</p> <p>Changement de l'état d'oxydation de l'O $= (-2 - 0) = -2$</p> <p>Comme deux atomes d'oxygène subissent un changement du nombre d'oxydation, multiplier par deux : $(-2)(2) = -4$. Maintenant, la valeur absolue de l'augmentation du nombre d'oxydation pour les atomes oxydés doit être égale à la</p>

	diminution du nombre d'oxydation pour les atomes réduits. Comme O a eu un changement de (-4) , multiplier Fe par quatre. Donc, $4\text{Fe}^{+2} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$
5. $4\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	5. La charge = 8 à gauche, 12 à droite $4\text{H}^+ + 4\text{Fe}^{+2} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Fe}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{e}^-$ $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	6. $4\text{H}^+ + 4\text{Fe}^{+2} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Fe}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O}$
7. $4\text{Fe}^{+2} \rightarrow 4\text{Fe}^{+3} + 4\text{e}^-$ $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	
8. $4\text{H}^+ + 4\text{Fe}^{+2} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Fe}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O}$	

Exemple 1-11 : Equilibrez cette réaction chimique en milieu basique : BrO

Méthode 1	Méthode 2
1. et 2. oxydation : $\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{BrO}_4^-$ réduction : $\text{F}_2 \rightarrow \text{F}^-$	1. et 2. corps état d'oxydation à gauche à droite $\begin{array}{cccc} \text{Br} & & & \\ \text{F} & & +5 & +7 \\ & & 0 & -1 \end{array}$
3. $\text{F}_2 \rightarrow 2\text{F}^-$	3. $\text{BrO}_3^- + \text{F}_2 \rightarrow \text{BrO}_4^- + 2\text{F}^-$
4. $\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{BrO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{F}_2 \rightarrow 2\text{F}^-$	4. $\begin{array}{cccc} & & & \\ +7 & 0 & +5 & -1 \end{array}$ $\text{BrO}_3^- + \text{F}_2 \rightarrow \text{BrO}_4^- + \text{F}^-$ <p>Changement de l'état d'oxydation de Br $= (7 - 5) = 2$</p> <p>Changement de l'état d'oxydation de F $= 2 \times (-1 - 0) = -2$</p> <p>Comme il n'y a pas de différence entre les valeurs absolues des états d'oxydation des deux corps, il n'est pas nécessaire de multiplier l'un ou l'autre des corps par un nombre. Donc : $\text{BrO}_3^- + \text{F}_2 \rightarrow \text{BrO}_4^- + 2\text{F}^-$</p>
5. $2\text{OH}^- + \text{BrO}_3^- \rightarrow \text{BrO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{F}_2 \rightarrow 2\text{F}^-$	5. La charge = 1 à gauche, - 3 à droite $2\text{OH}^- + \text{BrO}_3^- + \text{F}_2 \rightarrow \text{BrO}_4^- + 2\text{F}^-$
6. $2\text{OH}^- + \text{BrO}_3^- \rightarrow \text{BrO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	6. $2\text{OH}^- + \text{BrO}_3^- + \text{F}_2 \rightarrow \text{BrO}_4^- + 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$
7. Pas nécessaire	
8. $2\text{OH}^- + \text{BrO}_3^- + \text{F}_2 \rightarrow \text{BrO}_4^- + 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	

[Retour au début](#)

2 La structure électronique et atomique : les orbitales et la mécanique quantique élémentaire

NA

Ce chapitre traite des bases de la structure électronique et atomique. La compréhension de la structure électronique et atomique rend possible la prédiction et la compréhension des propriétés chimiques et physiques des composés chimiques. L'étude de ces sujets commence par l'examen de la structure atomique de l'hydrogène.

I. LA STRUCTURE ORBITALE D'UN ATOME D'HYDROGÈNE COMME MODÈLE

L'unité de base de matière est l'atome, qui est la plus petite partie d'un élément ayant les mêmes propriétés que cet élément. Un atome est constitué de particules plus petites qui sont communes à tous les éléments mais sont présentes en différentes quantités.

La masse d'un atome est très petite. Il existe une unité spéciale pour la masse atomique, appelée unité de masse atomique (uma) ou dalton. L'uma ou dalton est définie comme $1/12^e$ de la masse d'un atome de carbone-12 isotope (^{12}C).

Comme présenté dans le *tableau 2-1*, la masse (indiquée par les valeurs de la colonne uma) d'un atome dépend de combien de protons et de neutrons sont présents. Les électrons ont une masse si petite, comparée à celle du noyau, que leur masse peut être négligée. De nombreuses propriétés physiques sont liées à la masse d'un élément. Cet énoncé implique que les propriétés physiques dépendent avant tout du nombre de protons et de neutrons. La taille d'un atome, cependant, est déterminée par les électrons qui se trouvent à l'extérieur du noyau. En conséquence, quand les atomes interagissent, ce sont avant tout les électrons qui déterminent leur réactivité chimique.

L'atome d'hydrogène est l'élément le plus simple. Il possède un proton, un électron et pas de neutron. *La figure 2-1* montre une représentation simplifiée de l'atome d'hydrogène et le symbole atomique de l'hydrogène.

Le schéma simplifié de l'atome d'hydrogène suppose que l'hydrogène ait une seule orbitale pour son unique électron. En fait, l'hydrogène a une seule orbitale occupée. L'unique électron n'est pas cantonné à une seule orbitale. Il va tendre à rester sur l'orbitale la plus proche du noyau (l'orbitale la plus stable) à moins qu'une énergie électromagnétique de longueur d'onde appropriée ne soit fournie. Cette énergie peut pousser l'électron à aller vers un état énergétique plus élevé, plus loin du noyau. L'énergie doit ensuite être restituée (fréquemment sous forme d'énergie électromagnétique) avant que l'électron puisse retourner vers la position la plus stable.

Retour au début

II. NOMBRES QUANTIQUES ET MÉCANIQUE QUANTIQUE ÉLÉMENTAIRE

La structure électronique des éléments est décrite par plusieurs nombres quantiques. Chaque nombre quantique décrit un aspect de la position d'un électron au sein de la structure électronique globale d'un atome.

Particule	Localisation	Charge	uma
Proton	noyau	+ 1	1,0073

Neutron	noyau	0	1,0087
Electron	orbitale	- 1	- 0,00055

Chaque électron, à l'intérieur d'un atome, possède une combinaison unique de quatre nombres quantiques : les quatre nombres possibles pour décrire les arrangements électroniques des atomes sont nommés n , l , m et s .

Une orbitale atomique décrit la distribution des probabilités de trouver un électron avec une énergie spécifique, définie par trois valeurs spécifiques des nombres quantiques n , l , et m . Les détails des orbitales seront décrits à la suite de l'étude des nombres quantiques.

A. n : le principal nombre quantique

Ce nombre quantique indique le principal niveau d'énergie d'un électron. Le principal nombre quantique peut prendre n'importe quelle valeur positive entière : $n = 1, 2, 3, \dots$ et n est proportionnel à l'énergie et à l'éloignement de l'électron du noyau. À mesure que n augmente, l'énergie des électrons ayant ce n augmente et leur distance du noyau s'accroît. La valeur de n pour tout électron de valence (extérieur) correspond à la rangée de la table périodique dans laquelle l'élément est situé.

B. l : le nombre azimutal, orbital ou de moment angulaire

Ce nombre quantique, qui peut prendre n'importe quelle valeur entière de 0 à $n - 1$ inclus, décrit la forme de l'orbitale sur laquelle on trouve l'électron (*tableau 2-2*).

Valeurs de l	0	1	2	3	...
Désignation	s	p	d	f	...

Notez la forme des orbitales s et p sur *la figure 2-2* . Les orbitales s sont sphériques et les orbitales p (p_x , p_y et p_z) ont une forme d'haltère avec la densité d'électrons située le long de l'axe approprié. Un nœud, défini comme un point où la probabilité de rencontrer un électron est très faible, est situé à l'origine des orbitales p.

Une orbitale est décrite en formulant la valeur de n avec la désignation en lettres de l . Par exemple, si $n = 1$, alors $l = 0$ et le résultat est une orbitale 1s sphériquement symétrique. Sur la base des équations qui viennent juste d'être étudiées, si l'on vous donne $n = 2$, alors $l = 0$ et 1. Quand $l = 0$, le résultat est une orbitale 2s dans laquelle l'électron, en moyenne, sera plus éloigné du noyau que l'électron d'une orbitale 1s. Il existe trois valeurs de m pour $l = 1$, donc il existe trois orbitales 2p. Vous devriez être à même de voir combien d'orbitales se trouvent dans le 3^e niveau d'énergie ($n = 3$).

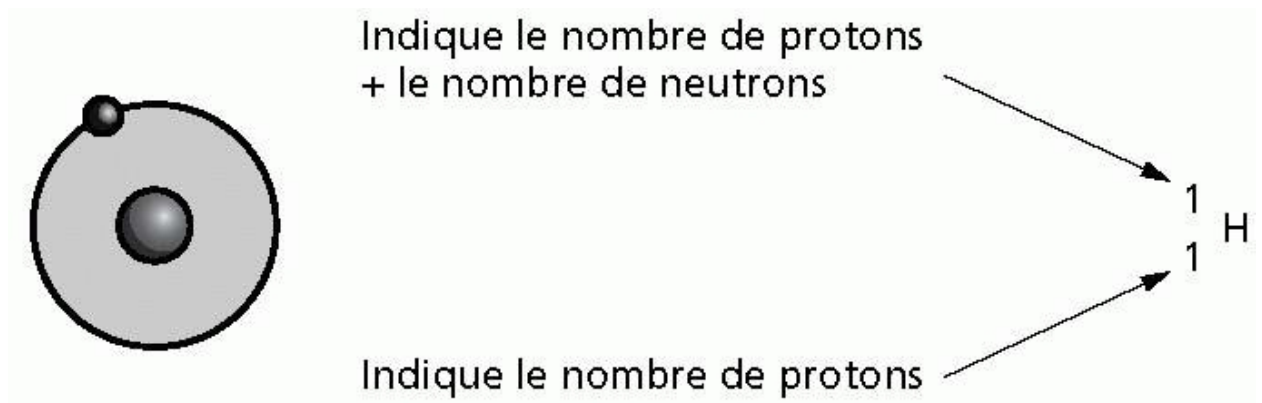


Figure 2-1. Une représentation simplifiée de l'atome d'hydrogène (à gauche) et le symbole atomique de l'hydrogène (à droite).

Ce niveau possède 9 orbitales : une orbitale 3s, trois orbitales 3p et cinq orbitales 3d. Si vous avez du mal à vous représenter ce qui se passe, le tableau de la prochaine section devrait vous aider car il présente plusieurs nombres quantiques courants ainsi que les orbitales.

C. m (parfois appelé ml) : le nombre quantique magnétique

Ce nombre quantique peut prendre n'importe quelle valeur entière de $-l$ à $+l$. Souvenez-vous que l vous indique la forme d'une orbitale et que m vous indique l'orientation spatiale de l'orbitale. Il existe une valeur différente de m pour chaque orbitale particulière.

Pour une orbitale s, $l = 0$, donc la seule valeur possible de m est 0. Donc, il existe une seule orientation spatiale possible pour une orbitale s. Ce concept est logique car il est difficile de concevoir deux manières d'orienter une sphère. Pour une orbitale p, $l = 1$ et les valeurs possibles de m sont -1 , 0 et 1. Donc, il existe trois orientations différentes pour les orbitales p (p_x , p_y et p_z).

D. s (parfois appelé m_s) : le nombre quantique de spin

Ce nombre permet de différencier deux électrons qui peuvent occuper la même orbitale (ayant les mêmes valeurs pour n , l et m). Le nombre quantique de spin peut avoir deux valeurs possibles, $+1/2$ et $-1/2$, correspondant à un spin vers le haut ou un spin vers le bas pour chaque électron. Quand un atome est placé dans un champ magnétique, deux électrons d'une orbitale vont s'aligner de sorte que l'un va avoir un spin aligné avec le champ magnétique ($+1/2$) et l'autre va avoir un spin opposé au champ magnétique ($-1/2$).

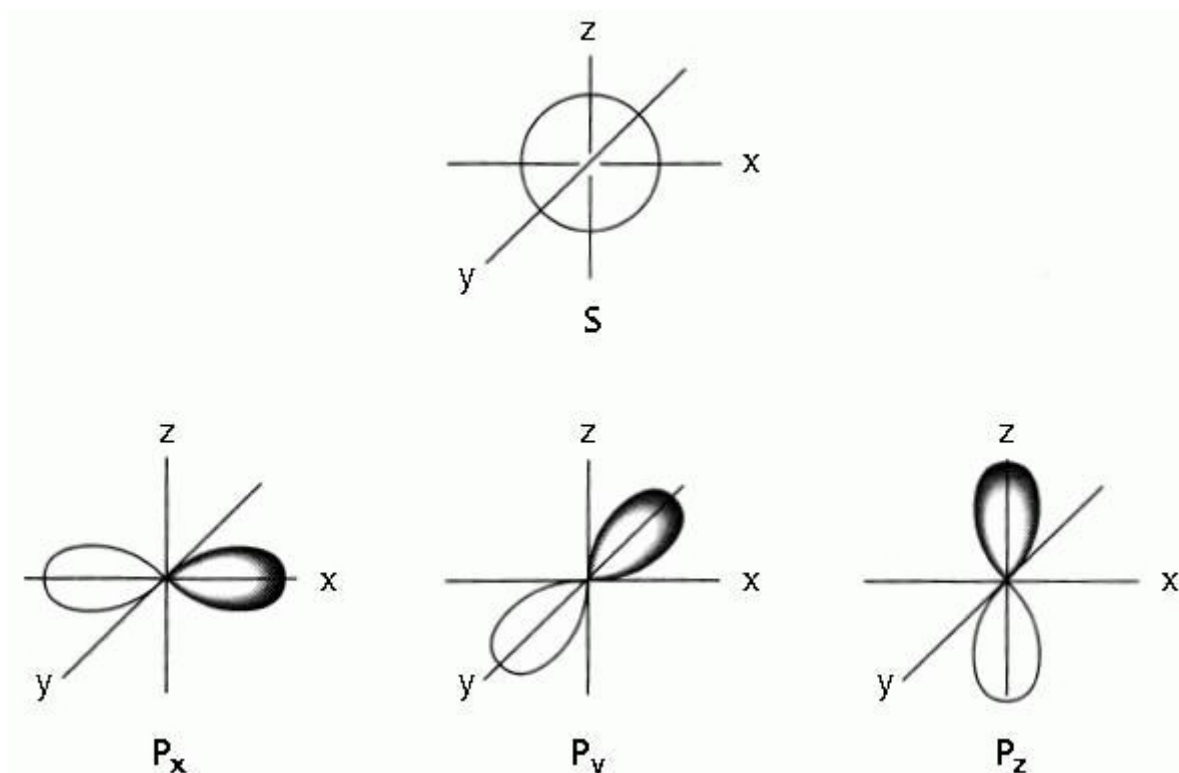


Figure 2-2. L'orientation spatiale des orbitales s et p.

n	l (0 à $n-1$)	m ($-l$ à l)	s ($\pm 1/2$)	Orbitale	Nombre total d'électrons
1	0	0	$+1/2, -1/2$	1s	2
2	0	0	$+1/2, -1/2$	2s	2
	1	-1, 0, 1	$+1/2, -1/2$	$2p_x, 2p_y, 2p_z$	6
3	0	0	$+1/2, -1/2$	3s	2
	1	-1, 0, 1	$+1/2, -1/2$	$3p_x, 3p_y, 3p_z$	6
	2	-2, -1, 0, 1, 2	$+1/2, -1/2$	five 3d	10

[Retour au début](#)

III. LES ORBITALES ET LE NOMBRE D'ÉLECTRONS PAR ORBITALE DANS LES ATOMES PLUS COMPLEXES

Le *tableau 2-3* montre que les électrons sont associés à quatre nombres quantiques : un nombre quantique principal, un nombre quantique de moments angulaire et, en même temps, à un nombre quantique magnétique et un nombre quantique de spin. Ces quatre nombres quantiques spécifient complètement l'état de l'électron. Notez aussi, d'après le tableau, que les

nombres quantiques ont des orbitales qui leur sont associées.

Le principe d'exclusion de Pauli : deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir les mêmes valeurs pour tous les quatre nombres quantiques.

Dans les atomes polyélectroniques complexes, les électrons remplissent habituellement les orbitales dans un ordre prévisible. L'état de base pour un atome est le niveau d'énergie le plus bas pour cet atome fondé sur le remplissage des orbitales par les électrons. La configuration des électrons pour un atome donné, réalisant son état de base, est illustrée sur *la figure 2-3* . En général, les électrons occupent les orbitales disponibles de plus basse énergie avant d'entrer sur les orbitales d'énergie plus élevée. Notez aussi que le nombre maximum d'électrons pouvant remplir chaque orbitale répertoriée ou groupe d'orbitales est représenté. Une méthode pour se rappeler l'ordre de remplissage des orbitales est représentée sur *la figure 2-4* . Écrivez les orbitales comme il est montré et suivez les flèches depuis leur pointe jusqu'à leur queue.

En remplissant les orbitales dans l'ordre correct, vous pouvez écrire un état électronique de base (*exemple 2-1*).

$1s^{2e \text{ max}}, 2s^{2e \text{ max}}, 2p^{6e \text{ max}}, 3s^{2e \text{ max}}, 3p^{6e \text{ max}}, 4s^{2e \text{ max}}, 3d^{10e \text{ max}},$
 $4p^{6e \text{ max}}, 5s^{2e \text{ max}}, 4d^{10e \text{ max}}, 5p^{6e \text{ max}}, 6s^{2e \text{ max}}, \text{etc.}$

Figure 2-3. Ordre de remplissage des orbitales par les électrons.

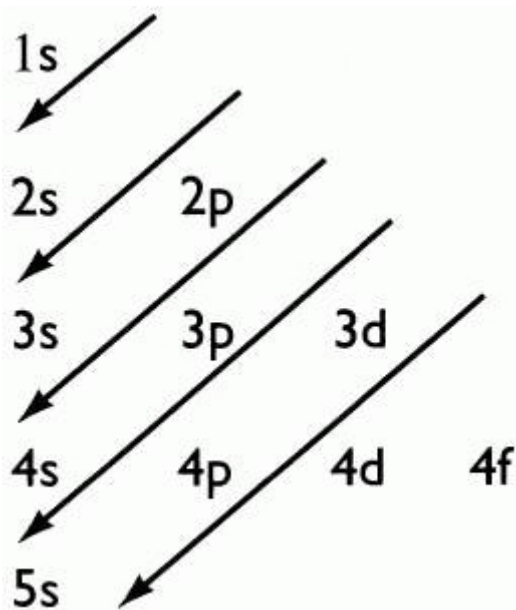
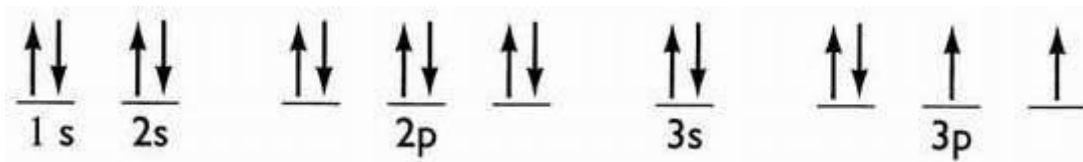


Figure 2-4. Méthode « de la tête à la queue » pour se rappeler l'ordre de remplissage des orbitales.

Soufre = 16 e⁻. Etat électronique de base = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Exemple 2-2 : Configuration électronique pour S = 16 e



La somme des exposants doit correspondre au nombre des électrons d'un atome ou d'un ion donné. Si l'atome est neutre, ce nombre représente alors le nombre atomique de l'atome. Si un ion est chargé positivement, ce nombre sera alors inférieur au nombre atomique. Cette idée est logique puisqu'un ion chargé positivement a moins d'électrons que l'atome neutre. Si un ion est chargé négativement, la somme des exposants sera supérieure au nombre atomique.

Un atome est dit isoélectrique avec un autre atome quand ils ont tous deux le même nombre d'électrons.

Une autre règle importante de la mécanique quantique est la règle de Hund qui énonce que des orbitales d'énergie égale sont chacune occupées par un seul électron jusqu'à ce que le second électron de spin (s) opposé pénètre l'orbitale. Donc, dans des orbitales de même niveau d'énergie, les électrons demeurent impairs et parallèles en spin chaque fois que possible, afin de minimiser les effets de répulsion d'électron à électron. Par exemple, chacune des trois orbitales 2p ($2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$) ne retiendra qu'un seul électron jusqu'à ce que l'une d'elles reçoive un second électron. *L'exemple 2-2* expose la règle de Hund.

Notez que dans les orbitales remplies (1s, 2s, 2p, 3s), tous les électrons sont par paires. Dans le cas de l'orbitale 3p non remplie, vous devriez ajouter un seul électron de même spin (règle de Hund) dans chaque orbitale avant de pouvoir appairer les électrons de la première orbitale 3p.

Les configurations électroniques vous permettent de déterminer le nombre d'électrons impairs. Comme il est montré dans *l'exemple 2-2*, le soufre possède deux électrons impairs. La présence de ces électrons est importante car elle affecte les propriétés des éléments, telles que la réactivité chimique ou l'attraction par un champ magnétique. Les substances possédant des électrons impairs ont tendance à être attirées par un champ magnétique et sont dites paramagnétiques. Les substances dont les électrons sont par paire sont légèrement repoussées par les champs magnétiques et sont appelées diamagnétiques.

Retour au début

3 La table périodique

NA

La compréhension de la table périodique est importante dans votre étude de la chimie. Le nom de « table périodique » vient du fait que de nombreuses propriétés des éléments sont périodiques (se répètent) à mesure que le nombre atomique des éléments croît. La table périodique est simplement un arrangement des éléments classés par ordre de nombre atomique croissant, les éléments ayant les mêmes propriétés chimiques étant disposés en colonnes verticales appelées groupes. Une période est une rangée horizontale, où le nombre périodique (de 1 à 7) correspond au niveau d'énergie principal.

I. LES PRINCIPES DE BASE

A. La structure

Les propriétés (comme la tendance à former des ions d'une charge donnée, la conduction thermique ou électrique et l'énergie d'ionisation) tendent à se répéter à mesure que le nombre atomique des éléments augmente. La répétition est en relation avec le nombre d'électrons de valence d'un atome. Par exemple, la table périodique de *la figure 3-1* montre que les propriétés chimiques des éléments du groupe marqué IA (ex. : Li, Na, K) en font des métaux mous avec une couleur argentée et un point de fusion bas.

La table périodique peut être utilisée pour estimer les propriétés respectives d'éléments, évitant ainsi une grande quantité de mémorisation inutile.

B. Les termes et les définitions

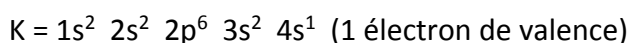
Les définitions suivantes s'appliquent à la table périodique. Il est nécessaire que vous vous familiarisiez avec ces termes.

- Périodes : Rangées horizontales
- Groupes ou familles : Colonnes verticales
- Appellation des groupes
 - a. IA = Métaux alcalins
 - b. IIA = Métaux alcalins terreux
 - c. VIA = Chalcogènes
 - d. VIIA = Halogènes
 - e. VIIIA = Gaz rares, « inertes » ou « nobles »
- 4. Éléments représentatifs : éléments qui remplissent les blocs s et p (groupes IA à VIIA).
- 5. Éléments de transition : éléments qui remplissent le bloc d (IB à VIIB ainsi que VIIIB qui comporte trois familles).
- 6. Éléments de transition interne : les éléments qui remplissent le bloc f. Ces derniers comprennent les Lanthanides (éléments périodiques du haut, 58 à 71) et les Actinides (éléments périodiques du bas, 90 à 103).

IA																										VIIA																													
1 H 1.008	IIA																									2 He 4.003																													
3 Li 6.941	4 Be 9.012																		5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.179																															
11 Na 22.990	12 Mg 24.305																		13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948																															
19 K 39.098	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.90	23 V 50.941	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.70	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.922	34 Se 78.69	35 Br 79.904	36 Kr 83.80																																						
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.22	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (97)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.4	47 Ag 107.868	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.904	54 Xe 131.30																																						
55 Cs 132.905	56 Ba 137.33	57 La 138.905	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.85	75 Re 186.207	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.09	79 Au 196.967	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.980	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)																																						
87 Fr (223)	88 Ra 226.025	89 Ac (227)																																																					
																		<table><tr><td>58 Ce 140.12</td><td>59 Pr 140.908</td><td>60 Nd 144.24</td><td>61 Pm (145)</td><td>62 Sm 150.4</td><td>63 Eu 151.96</td><td>64 Gd 157.25</td><td>65 Tb 158.925</td><td>66 Dy 162.50</td><td>67 Ho 164.930</td><td>68 Er 167.26</td><td>69 Tm 168.934</td><td>70 Yb 173.04</td><td>71 Lu 174.97</td></tr><tr><td>90 Th 232.038</td><td>91 Pa 231.036</td><td>92 U 238.029</td><td>93 Np 237.048</td><td>94 Pu (244)</td><td>95 Am (243)</td><td>96 Cm (247)</td><td>97 Bk (247)</td><td>98 Cf (251)</td><td>99 Es (254)</td><td>100 Fm (257)</td><td>101 Md (258)</td><td>102 No (259)</td><td>103 Lr (260)</td></tr></table>										58 Ce 140.12	59 Pr 140.908	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.26	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97	90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np 237.048	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)
58 Ce 140.12	59 Pr 140.908	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.26	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97																																										
90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np 237.048	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)																																										

Figure 3-1. La table periodique.

Exemple 3-1 : $\text{Na} = 1s$



C. L'organisation fondée sur les électrons de valence

Les électrons de valence occupent la partie la plus extérieure des orbitales d'un atome. Ils sont responsables de la liaison. Les orbitales les plus extérieures possèdent le nombre quantique principal le plus élevé (ex. : pour le carbone, les orbitales 2s et 2p). Dans la table périodique, tous les éléments d'un groupe donné possèdent le même nombre d'électrons de valence. Par exemple, tous les métaux alcalins possèdent un électron de valence (*exemple 3-1*).

Comme attendu, Na et K ont une réactivité semblable car ils ont le même nombre d'électrons de valence. Ils tendent tous deux à former des cations dans l'état d'oxydation +1. Cette tendance à donner un électron en fait des agents réducteurs. Ce sont aussi des métaux fortement réactifs. Encore une fois, comme les éléments ayant un même nombre d'électrons de valence sont classés dans un même groupe, vous pouvez prédire un comportement chimique semblable des éléments appartenant à ce groupe.

[Retour au début](#)

II. D'IMPORTANTES CARACTÉRISTIQUES PÉRIODIQUES

A. Les première et seconde énergies d'ionisation

L'énergie d'ionisation (EI) est la quantité d'énergie nécessaire pour enlever un électron à un atome à l'état gazeux. Les atomes peuvent être dépouillés de leurs électrons un à un, donnant ainsi des ions avec une, deux charges positives ou plus. En général, de plus en plus d'énergie est nécessaire pour enlever les électrons successifs d'un atome.

On dit que le corps qui a perdu un électron est devenu oxydé. L'EI est toujours positive et apparaît donc du côté des réactifs dans l'équation représentant l'oxydation.

a. Première énergie d'oxydation

$X(g) + 1^{\text{re}} EI = X^+(g) + e^-$ (Énergie nécessaire pour enlever le premier électron d'un atome neutre à l'état gazeux.)

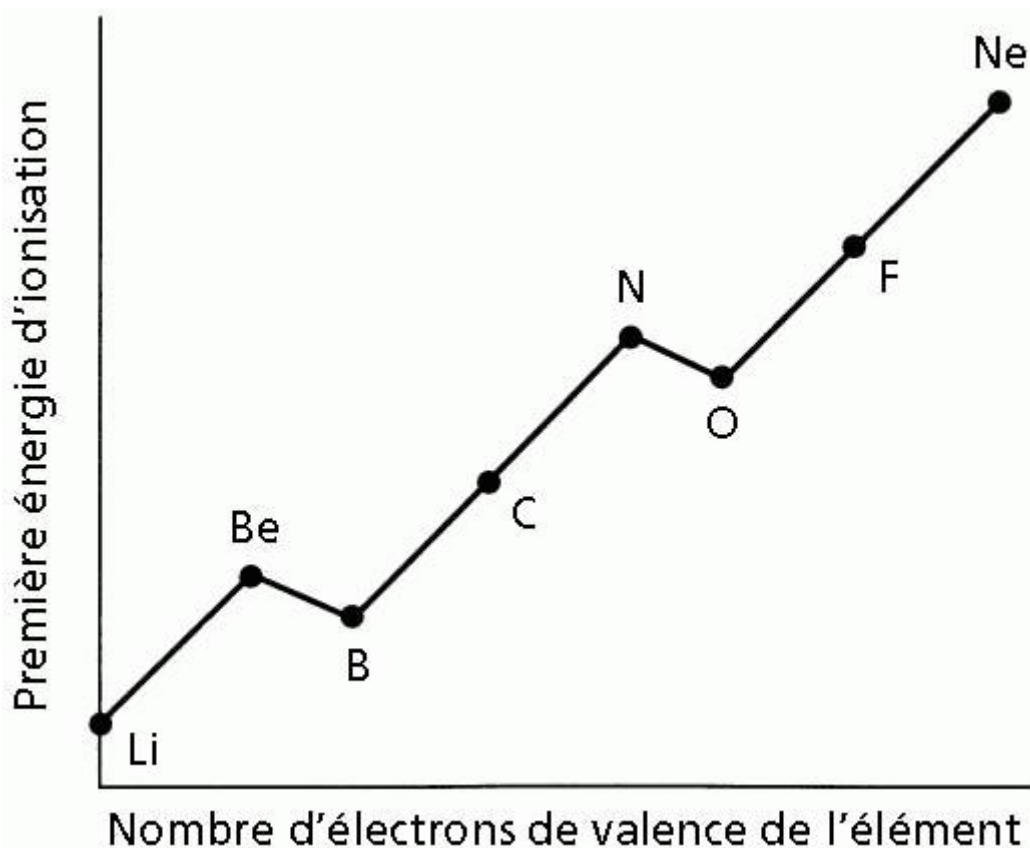


Figure 3-2. Les premières énergies d'oxydation de différents éléments. Le nombre d'électrons de valence de ces éléments va croissant ; Li^+ a un électron de valence alors que Ne en a huit.

Exemple 3-2 : Le calcium a une seconde énergie d'ionisation basse car l'ion calcium



La *figure 3-2* représente la première énergie d'ionisation de plusieurs éléments différents de nombre atomique croissant.

Notez que l'atome IA, Li, a l'énergie d'ionisation la plus basse. Il possède seulement un électron de valence. Par ailleurs, notez la haute énergie d'ionisation de Ne. Cet élément appartient au groupe VIIIA et c'est un gaz rare. Il possède huit électrons de valence et il est non réactif (inerte). Ses électrons de valence sont stables et une grande quantité d'énergie est nécessaire pour en enlever un.

En général, il est plus facile d'ioniser un élément quand ce processus aboutit à une configuration stable.

b. Second niveau d'énergie d'ionisation

$X(g) + 2e^- \rightarrow X^{2+}(g) + e^-$ (Énergie nécessaire pour enlever un second électron à un ion de charge +1 à l'état gazeux.)

Les mêmes considérations s'appliquent aussi bien au second niveau d'énergie d'ionisation qu'au premier. Il est plus facile d'ioniser un élément quand l'ionisation produit une configuration de gaz rare comme il est montré dans l'exemple 3-2.

Les caractéristiques générales sont les suivantes :

- L'énergie d'ionisation augmente de la gauche vers la droite et du bas vers le haut de la table périodique.
- Plus l'énergie d'ionisation est basse et plus l'élément est métallique.

B. L'affinité électronique

L'affinité électronique (AE) est la mesure de la quantité d'énergie associée au gain d'un électron par un atome à l'état gazeux. Quand un atome gagne des électrons, de l'énergie est libérée. Plus l'énergie libérée est importante et plus l'affinité électronique est grande. Plus l'ion résultant de ce gain d'électrons est stable, plus la quantité d'énergie libérée est grande. La stabilité suit les mêmes lignes générales que celles décrites pour l'énergie d'ionisation. Un ion est plus stable s'il possède une configuration de gaz rare.

Les caractéristiques générales sont les suivantes :

- Dans une période, les halogènes ont la plus haute AE (le gain d'un électron suffit à leur donner une configuration de gaz rare) et les gaz rares ont l'AE la plus basse.
- L'AE augmente généralement de gauche à droite le long d'une rangée et de bas en haut le long de n'importe quelle colonne.

C. L'électronégativité

L'électronégativité est la mesure de l'attraction qu'a un atome pour des électrons partagés, (c'est-à-dire les électrons dans des liaisons). S'il existe une liaison covalente entre deux atomes ayant des électronégativités différentes, les électrons de la liaison passeront plus de temps autour de l'atome le plus électronégatif. Souvent, les atomes tendront à être électronégatifs si le gain d'électrons les rapproche de la configuration d'un gaz rare.

Les caractéristiques générales sont les suivantes :

- Les métaux ont des valeurs d'électronégativité extrêmement basses, alors que les non métaux ont des valeurs d'électronégativité élevées.
- L'électronégativité augmente de gauche à droite le long de toutes les rangées.
- L'électronégativité augmente de bas en haut le long de toutes les colonnes.

D. Les variations des propriétés à l'intérieur des rangées et des colonnes

- À l'intérieur d'une période, l'accroissement du nombre atomique conduit à :
a. La diminution du rayon atomique. Ce résultat est l'inverse de ce à quoi vous vous attendriez quand le nombre atomique augmente. Le rayon atomique décroît, en fait, le long d'une période parce que les orbitales ayant le même nombre quantique principal sont à peu près à la même distance du noyau. Quand le nombre atomique augmente, il y a plus de protons, ce qui augmente la charge positive du noyau. Ce changement exerce une plus grande attraction sur les électrons et diminue le rayon du nuage

d'électrons. Donc, en réalité, les atomes deviennent plus petits au fur et à mesure que l'on avance dans une période.

b. Des propriétés métalliques diminuées.

c. Une énergie d'ionisation croissante. Les éléments plus proches du côté droit de la table périodique parviennent plus facilement à réaliser la configuration d'un gaz rare en gagnant des électrons. Donc, il est très difficile de leur enlever un électron.

- À l'intérieur d'un groupe, l'accroissement du nombre atomique conduit à :
 - a. L'augmentation du rayon atomique.* L'occupation des orbitales de nombre quantique élevé provoque un saut significatif de la taille de l'atome.
 - b. Des propriétés métalliques augmentées.*
 - c. Une diminution de l'énergie d'ionisation.* Plus un électron est éloigné du noyau, plus il est protégé de l'attraction du noyau. Donc, les électrons de nombre quantique principal plus élevé demandent moins d'énergie pour les enlever.
 - d. Une électronégativité décroissante.* Cet effet est également lié au fait que les électrons de valence bénéficient d'un « effet d'écran » de la part des électrons des orbitales inférieures contre la charge du noyau.
- Les métaux alcalins et les métaux alcalins terreux deviennent plus réactifs en raison de l'effet d'écran (masquage du noyau) par les électrons inférieurs.

E. Les caractéristiques des rayons covalents des atomes et des ions fondées sur le nombre atomique

Comme décrit précédemment, les rayons atomiques tendent à décroître à travers les périodes et à croître le long des groupes de la table périodique.

La taille d'un cation est plus petite que celle de l'atome d'origine en raison de la plus grande concentration de charges positives dans le noyau par rapport au nombre d'électrons. Le résultat en est une plus grande « traction » sur les électrons de la part du noyau, et donc un ion plus petit.

Exemple 3-3 : Rangez les corps isoélectroniques suivants par ordre de taille croissante :

S^{-2} , Cl^{-} , Ar, K^{+} , Ca^{+2}

Solution : Notez l'ordre décroissant des rayons atomiques/ioniques. Le calcium a le plus grand rayon parce qu'il a le plus grand nombre de protons pour le même nombre d'électrons :

$Ca^{+2} < K^{+} < Ar < Cl^{-} < S^{-2}$

La taille d'un anion est plus grande que celle de l'atome d'origine en raison de la plus grande concentration de charges négatives dans les orbitales. Il en résulte moins d'attraction par le noyau pour chaque électron et une augmentation du rayon.

Les anions, cations et atomes qui ne viennent pas du même élément peuvent être comparés seulement s'ils sont isoélectroniques (même nombre d'électrons). Dans une série isoélectronique, le cation ayant la charge la plus positive sera le plus petit et l'anion ayant la charge la plus négative sera le plus grand. Ce phénomène se produit en raison de la différence du nombre de protons dans le noyau. Plus il y a de protons, plus il y a de « traction » sur les électrons et plus la taille est petite.

L'exemple 3-3 montre une série isoélectronique. Chaque ion ou atome possède 18 électrons.

Notez cependant que chaque ion ou atome a un nombre différent de protons (ex. : le calcium a 20 protons alors que le soufre en a 16). *L'exemple 3-3* montre que le calcium a le rayon le plus petit parce qu'il a le plus de protons pour un même nombre d'électrons. Le plus grand nombre de protons « tire » sur le nuage d'électrons et diminue le rayon de l'ion, comparé aux autres corps.

[Retour au début](#)

4 Les liaisons

NA

I. LES LIAISONS IONIQUES ET COVALENTES

A. La liaison ionique

Les liaisons ioniques sont formées par l'attraction électrostatique entre les ions. Elles résultent du transfert d'électrons entre un corps et un autre. Quand un électron est transféré d'un atome à un autre, un ion positif et un ion négatif se forment. L'attraction résultante entre les ions constitue la liaison.

Les liaisons ioniques se forment entre un métal électropositif (habituellement des métaux du groupe IA ou du groupe IIA) et un non-métal (habituellement du groupe VIA ou du groupe VIIA). Le métal donne un électron à un non-métal, formant un cation (métal) et un anion (non-métal), chacun d'eux obtenant ainsi une configuration de gaz rare. Les ions résultants exercent une puissante attraction électrostatique l'un sur l'autre.

La *figure 4-1* montre que le sodium a un électron de valence et une énergie d'ionisation basse. Cela n'exige pas beaucoup d'énergie pour enlever un électron au sodium. Le sodium abandonne son électron $3s^1$ et devient un ion sodium. Il a désormais une configuration de gaz rare de ses électrons (configuration du Ne) et il est stable. Donc, le sodium est un bon donneur d'électrons. Le chlore possède une grande affinité électronique et il est un bon accepteur d'électrons. Il a sept électrons de valence et il « aimerait » avoir un électron de plus pour réaliser la configuration d'un gaz rare (la configuration de l'Ar). Quand Na et Cl se combinent, un électron est transféré du Na au Cl, avec pour résultat, la formation d'ions stables Na^+ et Cl^- qui s'attirent mutuellement.

Les composés ioniques tendent à former des cristaux ioniques qui sont maintenus ensemble par l'attraction électrostatique. Les composés ioniques ont habituellement un point de fusion élevé (800 °C pour NaCl), ce qui est l'indication de liaisons puissantes.

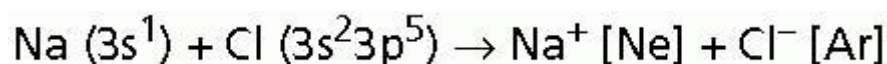


Figure 4-1. La formation d'ions par transfert d'électrons. Les ions résultants forment une liaison ionique par attraction électrostatique.

B. La liaison covalente

Quand deux atomes « partagent » une paire d'électrons, ils forment ce que l'on appelle communément une liaison covalente. Une manière simple d'indiquer les liaisons covalentes dans les molécules est d'utiliser le modèle électronique en points de Lewis. Seuls les électrons de valence (couche extérieure) sont représentés dans ce modèle où ils sont figurés par un ou des points placés près du symbole chimique.

Comment savoir combien un élément possède d'électrons de valence ? Rien de plus simple : c'est le même nombre que le nombre de la famille ou groupe (colonne verticale) de la table périodique. Il existe huit groupes parmi les principaux éléments. Vous avez étudié ces concepts dans le chapitre 3 mais la table périodique est présentée, pour plus de commodité, dans la *figure 4-2*.

Le soufre a six électrons de valence. Dans la molécule de disulfure (S_2), chaque atome de soufre veut obtenir un octet. Le soufre peut atteindre l'octet en partageant des électrons, comme on le montre dans l'exemple 4-1 .

[Retour au début](#)

A. La réalisation d'un modèle en points de Lewis

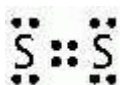
IA																				VIII					
1 H	IIA																2 He								
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne								
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar								
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr								
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe								
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn								
87 Fr	88 Ra	89 Ac																							
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu												
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr												

Figure 4-2. La table périodique. Notez que la table est organisée de telle sorte qu'il est facile de voir le nombre d'électrons de valence qu'un élément possède. Les électrons de valence d'un élément participent aux liaisons.

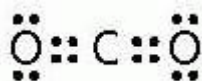
La première étape, lorsque l'on dessine un modèle en points de Lewis, consiste à déterminer quels atomes sont attachés directement les uns aux autres. La partie la plus difficile peut être de décider quel atome est l'atome central. Dans de nombreux cas, la disposition des atomes peut être déduite directement de la formule moléculaire car c'est une pratique habituelle d'écrire l'atome central d'une molécule en premier dans la formule moléculaire, suivi des atomes qui entourent l'atome central. Par exemple, dans le CO_2 , l'atome de carbone est l'atome central, entouré par deux atomes d'oxygène, comme le montre l'exemple 4-2 .

Le même principe s'applique aux molécules telles que, parmi bien d'autres, NH_3 , NO_2 , SO_3 . Cependant, ne vous fiez pas toujours à cette règle. Par exemple, des molécules telles que H_2O et H_2S ont O et S pour atome central. Par conséquent, le modèle en points de Lewis n'est pas toujours évident.

Exemple 4-1 : S



Exemple 4-2 : CO



Si vous devez deviner, c'est la disposition des atomes la plus symétrique qui a le plus de chances d'être la bonne. Par ailleurs, l'atome le moins électronégatif tend à être l'atome central. Une fois que la disposition des atomes a été choisie, une liaison est marquée entre chaque paire d'atomes liés. La règle de l'octet doit ensuite être satisfaite pour chaque atome (sauf H). Les électrons restants peuvent être placés dans des paires libres ou des liaisons multiples. La structure de Lewis doit avoir le nombre total d'électrons de valence correct.

Réaliser un modèle comprend les étapes suivantes :

- Rappelez-vous de compter tous les atomes de valence pour chaque atome de la molécule. Vous saurez alors combien de points, au total, seront à placer dans le modèle. Également, si la molécule est un ion, ajoutez un électron supplémentaire pour chaque charge positive et retranchez un électron pour chaque charge négative. (Voir les exemples 4-3 et 4-4 .)
- Dessinez la charpente de la molécule. Rappelez-vous que la disposition la plus symétrique a le plus de chances d'être la bonne. (Voir exemple 4-5 .)
- Placez une paire d'électrons dans chaque liaison de l'atome central. (voir exemple 4-6 .)

- Suivez la règle de l'octet. Complétez les octets des atomes liés à l'atome central avec les électrons restants. (voir *exemple 4-7* .)

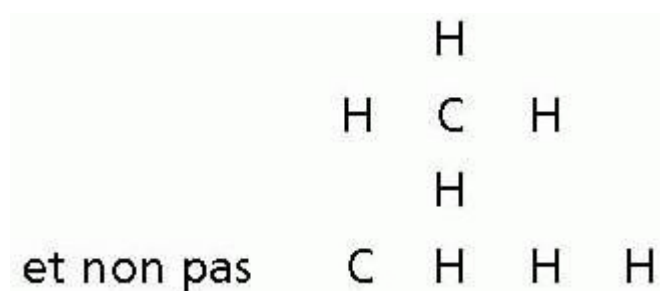
Exemple 4-3 : SO

S : 6 e ⁻ de valence	=	6 points
O : 6 e ⁻ de valence × 4 atomes	=	24 points
Charge : ajoutez 2 e ⁻ de valence	=	+ 2 points
TOTAL =		32 points

Exemple 4-4 : NO

N : 5 e ⁻ de valence	=	5 points
O : 6 e ⁻ de valence	=	6 points
Charge : soustrayez 1 e ⁻ de valence	=	- 1 point
TOTAL =		10 points

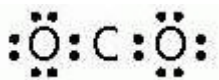
Exemple 4-5 : CH



Exemple 4-6 : CO

O:C:O

Exemple 4-7 : CO



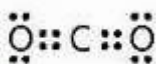
- 5. Soustrayez le nombre d'électrons distribués jusque-là du total déterminé à l'étape 1 et placez tous les électrons supplémentaires, par paires, sur l'atome central. (Voir *exemple 4-8* .)
- 6. Si l'atome central a alors encore moins d'un octet, vous devrez former des liaisons multiples de façon à ce que chaque atome ait son propre octet. (Voir *exemple 4-9* .)
- 7. Assurez-vous que les électrons que vous avez comptés à l'étape 1 sont bien tous représentés par des points.
- 8. Calculez toutes les charges formelles. La charge formelle (CF) pour chaque atome équivaut au nombre d'électrons de valence moins le nombre de liaisons et moins le nombre d'électrons en paires libres. La charge formelle peut être utilisée pour déterminer plusieurs choses et sera décrite plus bas dans ce chapitre. L'*exemple 4-10* montre comment trouver la charge formelle des atomes d'une molécule.

Exemple 4-8 : CO

C : 4 e ⁻ de valence	=	4 points
O : 6 e ⁻ de valence × 2 atomes	=	12 points
TOTAL	=	16 points

Dans l'étape 4 (voir *exemple 4-7*), la structure a 16 e⁻; aussi, n'ajoutez rien.

Exemple 4-9 : CO



La structure issue de l'étape 4 (voir *exemple 4-7*), possède seulement 4 électrons autour du carbone. Introduisez des paires libres venant de l'oxygène pour créer des doubles liaisons.

Exemple 4-10 : NO



$$CF_N = 5 e^- \text{ de valence} - 3 \text{ liaisons} - 2 e^- \text{ en paires libres} = 0$$

$$CF_O = 6 e^- \text{ de valence} - 3 \text{ liaisons} - 2 e^- \text{ en paires libres} = + 1$$

B. Les liaisons multiples

Certaines molécules ont plus d'une paire d'électrons partagée par deux atomes. Pour déterminer si, oui ou non, une molécule possède des liaisons multiples, suivez les étapes 1 à 5 comme il est décrit et passez ensuite à l'étape 6 : si l'atome central a encore moins d'un octet, vous devrez former des liaisons multiples de façon à ce que chaque atome ait son propre octet. En d'autres termes, vous pourriez avoir des doubles ou des triples liaisons dans la molécule (*figure 4-3*).

C. Les exceptions à la règle de l'octet

Bien que la plupart des molécules satisfassent à la règle de l'octet grâce à un maximum d'octets obtenus de chaque atome selon le modèle en points de Lewis, il existe des exceptions. Certaines molécules ont des octets incomplets. Regardez le modèle correspondant au dichlorure de béryllium dans *l'exemple 4-11* .

Le béryllium, atome central, a quatre électrons autour de lui et non les huit habituels. Cependant, les octets incomplets sont rares et sont formés principalement par des atomes situés sur le côté gauche de la table périodique.

Autre exception (rare) : l'octet étendu ou expansion de valence (cas où l'atome central possède plus de huit électrons). Quelques exemples typiques d'octets étendus sont donnés par PCl_5 et SF_6 . En fait, les octets étendus sont fréquents avec le phosphore et le soufre parce qu'ils possèdent une couche de valence qui peut accueillir plus de huit électrons (S et P se trouvent dans la troisième période et la troisième couche peut contenir jusqu'à 18 électrons en raison de la disponibilité des troisièmes orbitales). Seuls les éléments situés dans la troisième période ou au-dessous, peuvent présenter une expansion de valence.

D. Les structures de résonance

Souvent, on peut dessiner plus d'un modèle électronique en points de Lewis pour une molécule donnée. Par exemple les modèles électroniques en points de Lewis possibles pour CO_3^{2-} sont montrés dans *l'exemple 4-12* .

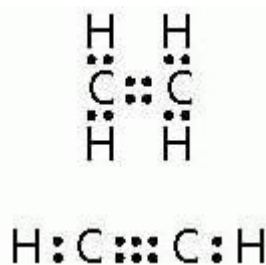
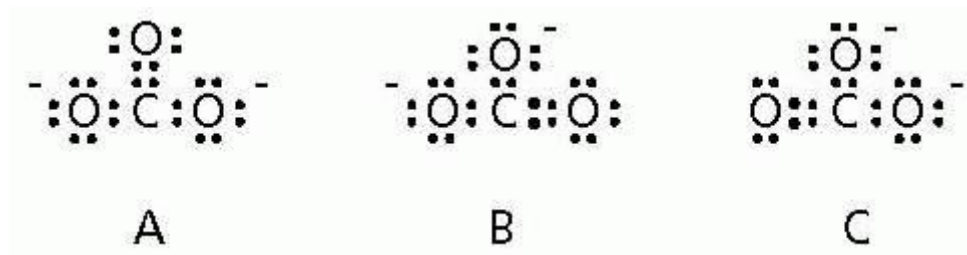


Figure 4-3. Les doubles et triples liaisons dans les modèles en points de Lewis.

Exemple 4-11 : $BeCl$



Exemple 4-12 : CO



Ces diagrammes représentent les structures de résonance pour l'ion carbonate. En fait, la structure électronique réelle de CO_3^{2-} ne correspond ni à A, ni à B, ni à C, mais à une structure intermédiaire possédant des propriétés de A, B et C (c'est-à-dire, un « hybride de résonance » des structures A, B et C). La charge négative est répartie également ou « délocalisée » sur les trois atomes d'oxygène. En d'autres termes, aucune des structures de Lewis représentant cet ion n'est structurellement exacte. Une description exacte du carbonate peut être établie en prenant en compte A, B et C et en créant conceptuellement une structure moyenne à partir de toutes les trois, l'hybride de résonance. En conséquence, CO_3^{2-} est un hybride de résonance des trois structures de résonance.

Les structures de résonance sont purement hypothétiques ; elles existent seulement sur le papier et ne peuvent pas être isolées ni même observées. Simplement, de même qu'un mulet est un hybride de cheval et d'âne, CO_3^{2-} est la descendance hybride de trois « parents » — les structures de résonance A, B et C.

E. La charge formelle

Les charges formelles, additionnées les unes aux autres, indiquent la charge totale d'ensemble d'une molécule ou d'un ion. La charge formelle peut aussi vous indiquer où vous trouverez probablement les charges dans une molécule. Rappelez-vous que la charge formelle est égale à :

$$\text{Charge formelle} = (\# \text{ électrons de valence}) - (\# \text{ liaisons}) - (\# \text{ en paires libres})$$

Comme exemple, considérons l'ion nitrite (NO_2^-). La principale question concerne le fait de savoir où réside formellement la charge -1 . L'ion entier porte une charge -1 mais sur quel(s) atome(s) cette charge est-elle localisée de façon formelle ?

Pour trouver la réponse, commencez par dessiner le bon modèle en points de Lewis pour NO_2^-

exemple 4-13). Notez que la somme des charges formelles des atomes est égale à la charge d'ensemble de la molécule (– 1). Le modèle révèle également que la charge - 1 est localisée sur l'oxygène ayant une seule liaison. Le nitrite possède en réalité un autre modèle de Lewis en points équivalent (structure de résonance) où la charge (- 1) est située sur l'autre atome d'oxygène. La structure du nitrite et sa structure de résonance sont montrées sur la *figure 4-4*.



Figure 4-4. La structure du nitrite et de sa structure de résonance. La flèche indique la présence d'une structure de résonance et non l'équilibre.

Exemple 4-13 : Dessinez le modèle de Lewis correct pour NO

Etape 1. Combien y a-t-il d'électrons de valence ?

N : 5 électrons de valence	=	5 points
O : 6 électrons de valence × 2 atomes	=	12 points
Charge : ajoutez 1 e ⁻ de valence	=	+ 1 point
TOTAL =		18 points

Etape 2. Charpente moléculaire :

O N O

Etape 3. Placez une paire d'électrons sur chaque liaison de l'atome central

O:N:O

Etape 4. Complétez les octets des atomes liés à l'atome central.

Etape 5. Placez tout électron surnuméraire (18 – 16 = 2) en paires sur l'atome central. me central.

Etape 6. Formez des liaisons multiples si l'atome central n'a pas un octet complet.

Etape 7. 18 points, au total, ont été utilisés dans le modèle. Cela confirme l'étape 1.

Etape 8. Calculez la charge formelle (CF). Pour chaque atome, comptez le nombre d'électrons de valence et soustrayez à ce nombre le nombre de doubles liaisons et d'électrons en paires

libres :

O (de gauche) CF = (6 – 1) liaisons – 6 électrons en paires libres = – 1

N CF = (5 – 3) liaisons – 2 électrons en paires libres = 0

O (de droite) CF = (6 – 2) liaisons – 4 électrons en paires libres = 0

Retour au début

III. LA GÉOMÉTRIE MOLÉCULAIRE

A. La géométrie « VSEPR »

Le nombre de paires d'électrons de valence dans une molécule liée par liaison covalente est le facteur le plus important pour déterminer la disposition géométrique des atomes parce que chaque paire se tient aussi loin que possible des autres paires. Donc, l'angle qui sépare les atomes, dans une molécule, dépend du nombre de paires d'électrons.

VSEPR est l'abrégié de l'expression anglaise « *valence shell electron-pair repulsion* » (répulsion des paires d'électrons de la couche de valence). VSEPR prédit la géométrie moléculaire en se fondant sur le principe d'une séparation maximum des paires d'électrons selon l'hypothèse que les paires d'électrons, aussi bien les paires liantes que les paires libres (non liantes), cherchent à être aussi éloignées les unes des autres qu'il est possible. *La figure 4-5* montre les formes habituelles résultant de différents nombres de paires d'électrons.

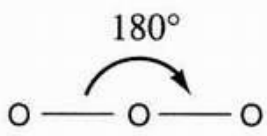
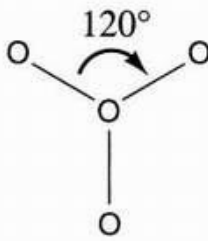
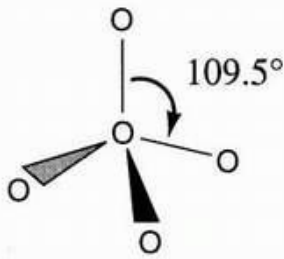
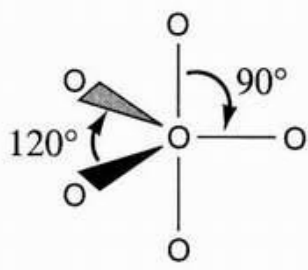
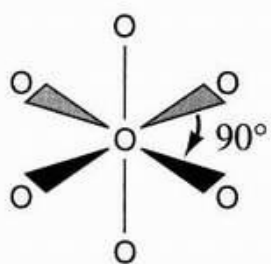
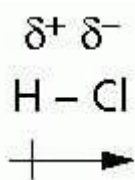
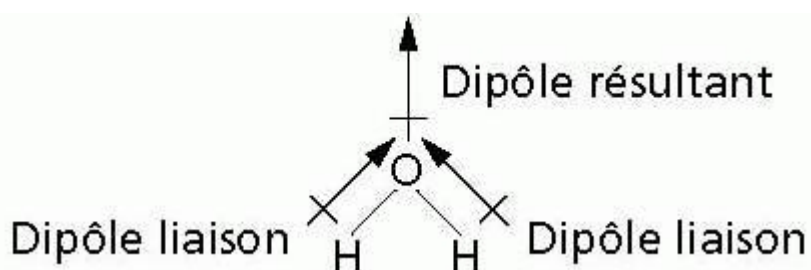
Paired e ⁻	Structure	Forme	Exemple
2		Linéaire	BeCl ₂ , MgBr ₂
3		Trigonal plan	BCl ₃ , AlCl ₃
4		Tétraédrique	CH ₄ , CCl ₄
5		Trigonal bipyramidal	PCl ₅ , SbCl ₅
6		Octaédrique	PCl ₆ , SF ₆

Figure 4-5. La géométrie VSEPR : formes habituelles, structures et exemples de quelques composés fréquents.

Exemple 4-14 : HCl



Exemple 4-15 : H



B. Les liaisons covalentes polaires

Le concept suivant réclame une bonne compréhension ; il concerne le rôle de l'électronégativité dans la détermination de la répartition des charges. C'est la différence d'électronégativité entre deux atomes liés par une liaison covalente qui détermine la façon dont les électrons de la liaison sont partagés. Si l'électronégativité des deux atomes diffère, les électrons, dans la liaison, ne sont pas partagés de façon égale et la liaison est appelée liaison polaire. Les électrons se trouvent déplacés vers l'atome le plus électronégatif, avec pour résultat une charge négative partielle (δ^-) sur l'atome électronégatif et une charge positive partielle (δ^+) sur l'atome moins électronégatif.

Dans l'exemple 4-14 , l'atome Cl est beaucoup plus électronégatif que l'atome H. En conséquence, les électrons sont déplacés vers Cl, qui acquiert une charge négative partielle (δ^-), créant une liaison polaire.

C. Le moment dipolaire

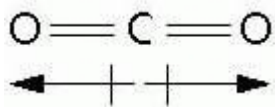
Maintenant que vous savez comment la géométrie moléculaire peut être déterminée, vous pouvez comprendre que la polarité des molécules complètes dépend en partie de leur géométrie. Une mesure de la polarité d'une molécule est son moment dipolaire. Le moment dipolaire d'une molécule est la somme vectorielle des moments de liaison d'une molécule. Les moments de liaison sont une mesure de la polarité d'une liaison covalente diatomique. Donc, le dipôle vous fournit une mesure de la polarité des molécules, laquelle dépend de la géométrie moléculaire.

Le moment dipolaire est représenté par une flèche pointant de δ^+ à δ^- le long de la liaison. Comme il est montré dans l'exemple 4-15 , il est important de dessiner la molécule avec une

géométrie exacte car cela montre si les moments de liaison s'annulent. Dans ce cas, les deux dipôles de liaison s'additionnent vectoriellement pour donner un moment dipolaire net résultant.

Dans l'exemple 4-16 , notez les liaisons polaires. L'oxygène est plus électronégatif que le carbone. Cependant, en raison de la symétrie de la molécule, la somme vectorielle de ces dipôles polaires est zéro. Donc, le moment dipolaire du dioxyde de carbone est zéro. Dans certaines molécules symétriques, les dipôles s'annulent bien qu'il existe des liaisons polaires. D'autres molécules symétriques comme CH_4 et C_2H_4 ont un moment dipolaire égal à zéro.

Exemple 4-16 : CO



[Retour au début](#)

5 Les gaz et les liquides

NA

Les composés peuvent exister sous différents états physiques, y compris l'état gazeux et liquide. Dans le chapitre 6, vous étudierez les équilibres de phases. Le présent chapitre propose un survol des lois de base des gaz. De plus, les forces intermoléculaires affectant les liquides y sont examinées.

En raison de la grande distance entre les molécules à l'état gazeux, on parle parfois d'état dilaté pour décrire cette phase. À l'état liquide ou solide, les molécules sont beaucoup plus rapprochées les unes des autres et ces états sont appelés états condensés.

I. L'ÉTAT GAZEUX : IDÉES-CLÉ ET ÉQUATIONS

A. Les définitions

Un gaz est un état particulier de la matière où les molécules ou atomes qui constituent l'échantillon de matière sont petits, comparés aux distances entre eux. Dans un gaz, les particules sont constamment en mouvement, se cognant contre les parois du contenant. La collision des particules de gaz avec les parois du contenant crée la pression d'un gaz.

L'état d'un gaz est défini par son volume, sa température, sa pression et sa composition. Il est nécessaire que vous compreniez chacun de ces termes.

Le volume d'un gaz est égal à celui de son contenant.

La pression d'un gaz est la force exercée par les molécules gazeuses sur chaque unité de surface. Habituellement, la surface est représentée par les parois du contenant. La pression se mesure en atmosphères, en torr ou en millimètres de mercure (mmHg). Sachez qu'une atmosphère = 760 torr = 760 mmHg.

La température est la mesure de l'énergie cinétique. L'unité utilisée pour mesurer la température, lorsque l'on travaille sur les gaz, est le kelvin (K). Rappelez-vous que $K = ^\circ C + 273$.

La composition d'un gaz est donnée par les quantités relatives de chaque gaz présent dans le mélange. Pour déterminer la pression partielle d'un gaz particulier dans un mélange de gaz, commencez par découvrir la fraction molaire du gaz auquel vous vous intéressez. La fraction molaire est le nombre de moles du gaz recherché divisé par le nombre total de moles de tous les gaz du mélange. La pression partielle d'un gaz n'est que la fraction molaire de ce gaz multipliée par la pression totale du mélange gazeux.

Le terme STP qui est l'abrégié de l'anglais *Standard Temperature and Pressure* (température et pression standard) est également important à connaître. Les conditions de STP sont $P = 1 \text{ atm}$, $T = 0^\circ C$ (273 K).

Il doit aussi être noté que, dans le cas d'un gaz parfait, 1 mole de gaz à STP occupe 22,4 litres.

B. La théorie cinétique moléculaire des gaz parfaits

Un gaz parfait satisfait à plusieurs conditions :

- Les gaz parfaits n'ont pas de volume (c'est-à-dire qu'ils sont des points massifs ou des petites sphères dures sans volume).

- Ils sont dans un état constant d'agitation moléculaire aléatoire.
- Ils n'exercent pas de forces les uns sur les autres sauf celles qui résultent de l'impact des collisions.
- Il ne se produit aucune perte d'énergie en raison du frottement (toutes les collisions sont élastiques).

C. Principales équations des gaz

Avant d'étudier les équations-clé des gaz, étudiez la signification de chacune des variables utilisées dans les équations.

P = la pression en atm,

T = la température en K (température absolue),

V = le volume en l,

n = le nombre de moles d'un gaz parfait,

k = la constante de gaz appropriée,

R = la constante universelle du gaz parfait (0,0821 l atm/mol K ou 8,3 J/mol K)

PM = poids moléculaire en g/mole

N_A = nombre d'Avogadro.

Une équation-clé à connaître est la loi (ou équation d'état) du gaz parfait. La plupart des autres équations décrivant le comportement fondamental des gaz peuvent être dérivées de cette équation.

1. La loi du gaz parfait et la loi des mélanges de gaz

La loi du gaz parfait décrit le comportement de tous les gaz dans toutes les combinaisons de quantité, de température, de pression et de volume.

a. $PV = nRT$ (R = constante universelle du gaz parfait)

Notez que cette équation a quatre variables. Cette loi est utile, lors des calculs, quand vous avez trois valeurs connues et une valeur inconnue.

La loi des mélanges de gaz est aussi très utile pour résoudre les problèmes.

Si l'on vous donne un problème avec un seul échantillon de gaz (nombre constant de moles) ou deux échantillons de gaz contenant le même nombre de moles, vous pouvez rapidement résoudre pour les variables inconnues. Si, par exemple, vous connaissez la pression, la température et le volume d'un gaz, il est facile de connaître le volume du gaz si la température et la pression varient et que cette variation est connue. Tout ce que vous avez à faire est d'introduire les valeurs numériques dans l'équation de la loi des mélanges de gaz (en n'oubliant pas d'utiliser le kelvin comme unité de température) :

b. $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$

Notez que les indices 1 et 2 font référence, respectivement, à l'état initial et à l'état final du gaz.

2. La loi d'Avogadro

La loi d'Avogadro énonce qu'à température et pression constantes, des volumes égaux de gaz contiennent un nombre égal de moles ou de molécules. Le volume d'un gaz parfait est directement proportionnel à sa quantité de moles. Donc, $V = (n)(\text{constante})$. Cette relation peut être réarrangée afin de donner une équation plus utilisable.

$$V_1/n_1 = V_2/n_2$$

Notez que les indices 1 et 2 font référence aux volumes et aux nombres de moles de deux gaz.

3. La loi de Boyle

La loi de Boyle énonce que le volume d'une quantité donnée d'un gaz parfait est inversement proportionnel à sa pression à température constante.

Donc, $V = (1/P)(\text{constante})$ ou encore $PV = \text{constante}$. Une forme plus utilisable de cette loi est la suivante :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

Notez que les indices 1 et 2 font référence aux états initial et final d'un gaz. Le nombre de moles de gaz et la température demeurent constants.

4. La loi de Charles

La loi de Charles montre que le volume d'une quantité donnée d'un gaz parfait est directement proportionnel à sa température absolue, à pression constante. Donc, $V = (T)(\text{constante})$ ou encore $V/T = \text{constante}$. Une forme plus utilisable de cette loi est la suivante :

$$V_1/T_1 = V_2/T_2$$

D. Les équations se référant à la théorie cinétique des gaz

La théorie cinétique des gaz, étudiée précédemment, stipule qu'un gaz parfait est en continuel mouvement au hasard, en ligne droite, qu'il occupe un volume négligeable et a une masse ponctuelle. De plus, le gaz parfait subit des collisions élastiques et a une énergie cinétique moyenne proportionnelle à la température exprimée en kelvins.

Lorsque l'on comprend les principaux postulats du comportement du gaz parfait, il n'est pas surprenant que l'énergie cinétique d'un gaz parfait (\bar{E}) soit reliée aux équations suivantes :

$$\bar{E} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} n k T \text{ (en J/mol)}$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} n R T \text{ (en J/mol)}$$

Où m = masse ; v = vitesse moyenne ; k = constante de Boltzmann = R/N_A ; $R = 8,3 \text{ J/mole-K}$ (dans cette formule) ; N_A = nombre d'Avogadro.

Notez que les deux équations sont similaires mais exprimées en unités différentes.

Le concept important suivant relie la vitesse à la température absolue et au poids moléculaire (PM). En se souvenant que $PV = nRT$, alors $E = \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} nRT$.

Pour la vitesse, on trouve :

$$v = [3RT/PM]^{1/2} \quad PM \text{ en kg/mol}$$

Cette équation donne la vitesse quadratique moyenne, qui n'est pas tout à fait la même chose que la vitesse moyenne, bien que cela vous donne une bonne approximation.

D'après l'analyse précédente des concepts de vitesse et en réalisant que la vitesse de diffusion R est directement proportionnelle à la vitesse moyenne d'un gaz parfait, vous pouvez définir la loi de diffusion de Graham

E. La loi de diffusion de Graham

Le rapport des vitesses de diffusion de deux gaz est inversement proportionnel à la racine carrée des poids moléculaires :

$$R_1/R_2 = [M_2/M_1]^{1/2}$$

Le meilleur exemple de cette loi est donné en constatant combien un ballon d'hélium se vide vite, comparé à un ballon gonflé à l'air. Un ballon d'hélium contient un gaz d'un poids moléculaire de 4 g/mol. Un ballon gonflé à l'air contient un mélange de gaz mais pour des besoins de simplification, supposons qu'il ne contienne que de l'azote. Le poids moléculaire de l'azote (N_2) est de 28 g/mol. $R_{He}/R_{N_2} = [28/4]^{1/2} \approx 2,5$. Ce calcul montre qu'un ballon d'hélium se dégonflera environ deux fois et demi plus vite qu'un ballon gonflé d'air.

F. La déviation des gaz réels de la loi du gaz parfait

Un gaz parfait est un concept hypothétique ; dans la nature, les gaz tendent à se comporter comme des gaz réels. Les gaz réels occupent un certain volume du récipient qui les contient et leurs particules exercent des forces les unes sur les autres. Certaines de ces forces sont attractives et d'autres répulsives. L'équation des gaz de Van der Waals explique ces déviations de la perfection :

$$\{P + a/V^2\} \{V - nb\} = nRT$$

Le terme « a/V^2 » rend compte des attractions intermoléculaires auxquelles un gaz réel est soumis. Le terme « b » exprime le volume réellement occupé par les molécules de gaz réel. Comme le volume d'un gaz parfait n'inclut aucune participation du volume intrinsèque des molécules, le terme « b » doit être retranché du volume mesuré d'un gaz réel.

Cette équation est une simple modification de la loi du gaz parfait. L'équation de Van der Waals donne des résultats qui concordent beaucoup mieux avec les résultats expérimentaux sur les gaz réels que ne le fait l'équation du gaz parfait.

Exemple 5-1 : Un mélange de $2,4 \times 10$

Solution :

Etape 1. Pour utiliser l'équation de Dalton $P_i = X_i P_T$, vous devez d'abord trouver la fraction molaire de chaque gaz. D'abord, additionnez les moles de chaque gaz pour trouver les moles totales. Ensuite, divisez les moles totales par les moles de chaque gaz :

$$X_{N_2} = \frac{2,4 \times 10^{-3} \text{ mol}}{10,6 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0,23$$

$$X_{N_2O} = \frac{4,5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{10,6 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0,42$$

$$X_{CO_2} = \frac{3,7 \times 10^{-3} \text{ mol}}{10,6 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0,35$$

Etape 2. Appliquez la loi de Dalton à chaque gaz :

$$P_{N_2} = X_{N_2}P_T = (0,23)(1,75 \text{ atm}) = 0,40 \text{ atm}$$

$$P_{N_2O} = X_{N_2O}P_T = (0,42)(1,75 \text{ atm}) = 0,74 \text{ atm}$$

$$P_{CO_2} = X_{CO_2}P_T = (0,35)(1,75 \text{ atm}) = 0,61 \text{ atm}$$

G. La loi de Dalton des pressions partielles

Certains de ces concepts ont été étudiés brièvement au début de ce chapitre mais cet important sujet mérite une explication plus détaillée.

La pression partielle est la pression qu'exerce un des composants d'un mélange gazeux, indépendamment des autres composants du mélange. Comme on le montrera dans les équations qui suivent, la pression partielle du composant (i) dans un mélange gazeux est égale à la fraction molaire du composant (i) multipliée par la pression totale (équation 2). La somme des pressions partielles du mélange doit être égale à la pression totale (équation 3).

- X_i = fraction molaire = molei/moles totales
- $P_i = X_i(P_T)$
- $P_T = P_A + P_B + P_C + \dots = \{\text{Somme des pressions partielles}\}$

En pratique, consultez le calcul de la pression partielle utilisant la loi de Dalton fourni dans l'exemple 5-1 .

Retour au début

II. L'ÉTAT LIQUIDE : LES FORCES INTERMOLÉCULAIRES

Les liquides n'ont pas de forme fixe ou définie parce que leurs molécules bougent en tous sens au hasard et ne sont pas ordonnées. Les liquides sont dans un état fluide. Dans le chapitre 6, certaines propriétés des fluides comme le point d'ébullition, le point de congélation, la pression osmotique et la pression de vapeur seront étudiées. La présente section se focalise surtout sur les forces qui agissent entre les molécules d'un liquide. Ces forces intermoléculaires jouent un rôle important dans les propriétés des liquides.

Trois forces intermoléculaires importantes à connaître sont la liaison hydrogène, les interactions entre dipôles et les forces de dispersion de London. Les interactions entre dipôles

et les forces de dispersion de London sont deux types de forces de Van der Waals.

A. La liaison hydrogène (force $\approx 7-10$ kcal/mol)

Une liaison hydrogène est une force intermoléculaire qui intervient entre des molécules dans lesquelles un hydrogène, lié de façon covalente avec O, N ou F, est attiré par un autre atome O, N ou F d'une autre molécule. Ces liaisons dépendent de l'électronégativité de O, N ou F. Vous devriez comprendre que les liaisons hydrogène se forment entre les molécules comme un résultat du fait que l'atome électronégatif acquiert une charge négative partielle en attirant des électrons des atomes du voisinage (hydrogènes). Les atomes d'hydrogène acquièrent une charge positive partielle quand leurs électrons sont « tirés » vers l'O, N ou F électronégatif. En conséquence, une attraction se trouve créée entre l'hydrogène (charge positive partielle) et l'O, N ou F d'une molécule voisine (charge négative partielle).

Un excellent exemple de liaison hydrogène est montré sur *la figure 5-1*. Notez l'importance des charges partielles dans la création de la liaison. La figure représente deux molécules d'eau participant à une liaison hydrogène. Les liaisons hydrogène jouent un rôle-clé dans les propriétés de l'eau. Il est certain que l'eau n'aurait pas un point d'ébullition atteignant 100°C si des liaisons hydrogène ne s'y constituaient pas. La liaison hydrogène est une très importante force intermoléculaire !

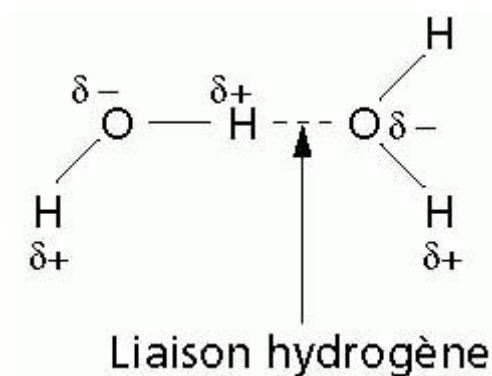


Figure 5-1. Une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau.

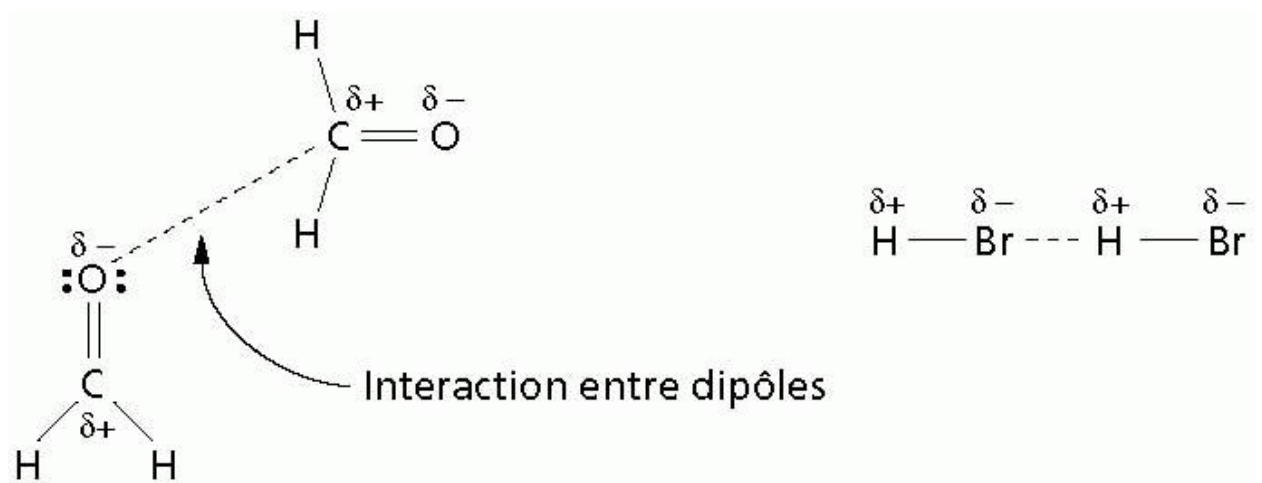


Figure 5-2. Deux exemples d'interactions entre dipôles. Dans les deux exemples, notez l'attraction d'un dipôle pour l'autre.

B. Les interactions entre dipôles (force = 5 kcal/mol)

Ce type d'attraction intermoléculaire se produit entre des molécules polaires. Ces molécules n'ont pas besoin de posséder un atome d'O, N ou F, aussi longtemps que les molécules ont un dipôle. L'extrémité positive du dipôle d'une molécule est attirée vers l'extrémité négative d'une autre molécule. La *figure 5-2* présente deux types d'interactions entre dipôles.

C. Les forces de dispersion de London (force = 2 kcal/mol)

Des forces attractives existent entre des molécules qui ne paraissent pas posséder de dipôle manifeste. Comme les électrons sont en mouvement constant, la répartition des charges d'une molécule neutre fluctue. À n'importe quel moment, une molécule peut générer un dipôle temporaire fondé sur la distribution de ses électrons. Ce dipôle peut créer un dipôle dans une molécule voisine. Ces dipôles temporaires ou instantanés produisent des forces attractives appelées forces de London ou forces de Van der Waals.

Les forces de Van der Waals tendent à augmenter avec l'accroissement du poids moléculaire d'une molécule parce que le nombre d'électrons est proportionnel au poids moléculaire. Ces forces augmentent également avec la symétrie et décroissent avec la ramification de la molécule. Notez que tous les types de molécules ont des forces de London, même si elles sont polaires ou capables de liaisons hydrogène ou les deux.

[Retour au début](#)

6 Les équilibres d'états : changements d'états et diagrammes d'états

NA

Ce court chapitre est une étude des états (ou phases) et des diagrammes d'états. Pendant que vous étudiez ce sujet, pensez à la représentation graphique des concepts.

L'état physique d'un composé dépend de la température et de la pression : leurs variations conduisent à des changements d'états, qui sont toujours réversibles, donc en équilibre. Les différents changements d'états d'un composé sont montrés au moyen de l'utilisation d'un diagramme d'états.

I. UNE RAPIDE ÉTUDE DES SOLIDES

Avant d'aborder les changements d'états, un rapide rappel sur la notion de solide est nécessaire. Un solide a une forme définie qui est résistante au changement. À une température donnée, un solide a un volume et une densité fixes. Les deux types principaux de solides sont les solides amorphes et les solides cristallins.

A. Les solides amorphes

Les atomes, molécules ou ions qui constituent un solide amorphe se présentent en positions aléatoires. La disposition des particules du solide ne suit aucun schéma organisé. Un bon exemple de solide amorphe est le verre.

B. Les solides cristallins

Les atomes, molécules ou ions qui constituent un solide cristallin, ont un schéma répétitif caractéristique. Les solides métalliques (ex. : le fer, l'aluminium), les solides moléculaires (ex. : le sucre), les solides à réseau covalent (ex. : le diamant) et les solides ioniques (ex. : NaCl) en sont les principaux exemples.

Retour au début

II. LES CHANGEMENTS D'ÉTATS

Le moyen le plus rapide d'étudier ce sujet est de regarder le *tableau 6-1*. Cette relation simple montre les transitions qui se produisent entre les différents états de la matière. En partant de la phase d'énergie la plus basse (solide) et en ajoutant de l'énergie, l'entropie (le caractère aléatoire) augmente, de la chaleur est absorbée et, généralement, le volume molaire augmente. Ce processus vous amène à la phase liquide. À mesure que de l'énergie est encore ajoutée, la phase liquide peut subir un changement d'état vers la phase gazeuse. Ce changement est également associé à une augmentation de l'entropie et à une expansion du volume.

Retour au début

III. LES DIAGRAMMES D'ÉTATS

Le diagramme d'états est important car il vous permet de prédire la phase d'une substance d'après sa température et sa pression. Le diagramme est unique pour une substance donnée et présente trois états d'une substance représentés en fonction de la température et de la pression. Un diagramme d'états classique est représenté sur *la figure 6-1*. Le liquide est figuré dans la région A, le gaz en B et le solide en C.

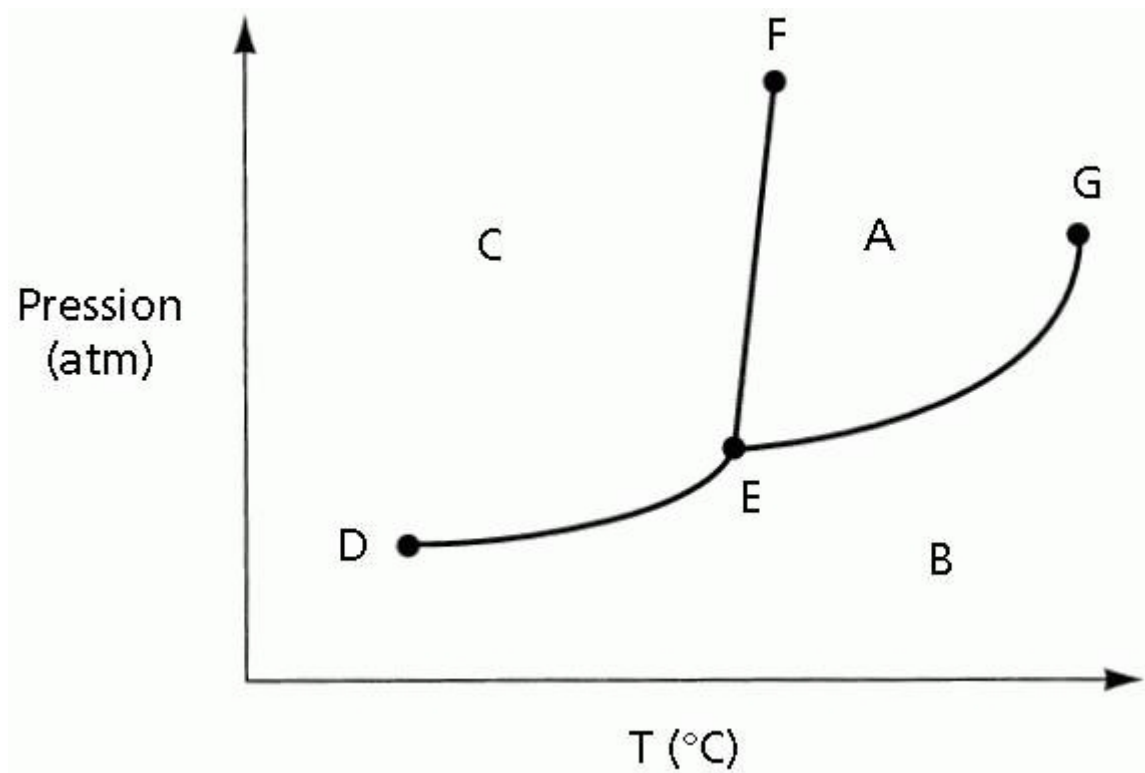


Figure 6-1. Un diagramme d'états.

Il est important de connaître plusieurs termes. La ligne séparant le solide et le gaz (ligne D-E) est la ligne de sublimation qui représente la position où le solide et le gaz sont en équilibre. La ligne séparant le liquide et le solide (ligne E-F) est la ligne de congélation ou de fusion qui représente la position où le solide et le liquide sont en équilibre. La ligne séparant le liquide et le gaz (ligne E-G) est la ligne de vaporisation qui représente l'équilibre entre la vapeur et le liquide.

En définitive, le point E est le triple point où solide, liquide et gaz sont en équilibre.

Tableau 6-1. Changements d'états : Solide → Liquide → Gaz Les caractéristiques dans cette direction (→) :

- | | |
|----|--|
| a) | L'entropie augmente. |
| b) | De la chaleur est absorbée. |
| c) | Le volume molaire augmente (une exception : la fonte de la glace entraîne une diminution du volume molaire). |
| d) | L'ébullition se produit quand la pression de vapeur est égale à la pression atmosphérique. |

[Retour au début](#)

IV. POINT DE CONGÉLATION, POINT DE FUSION, POINT D'ÉBULLITION ET POINT DE

SUBLIMATION

Les définitions des termes suivants sont importantes à connaître. Un composé peut changer d'état (phase) pour de nombreuses combinaisons de température et de pression mais les valeurs normales ont été répertoriées en tableau récapitulatif à la pression atmosphérique.

Le point de congélation est la température, à la pression atmosphérique, à laquelle un liquide passe à la phase solide.

Le point de fusion est la température, à la pression atmosphérique, à laquelle un solide passe à la phase liquide.

Le point d'ébullition est la température, à la pression atmosphérique, à laquelle un liquide devient un gaz. À ce point, la pression de vapeur est égale à la pression ambiante.

Le point de sublimation est la température, à la pression atmosphérique, à laquelle un solide se transforme en gaz.

[Retour au début](#)

7 La chimie en solution

NA

La plupart des travaux de chimie impliquent des composés en solution. La compréhension de la chimie en solution est importante non seulement en chimie générale, mais également pour les sciences de la santé, les études sur l'environnement, les analyses qualitatives et quantitatives, ainsi que pour de nombreux systèmes biologiques.

I. LES DÉFINITIONS ET LES CONCEPTS

A. Quelques définitions importantes

Une solution est un mélange homogène de deux substances (ou plus). Le plus souvent, les gaz et les solides sont dissous dans des liquides. Le liquide dans lequel une substance est dissoute est le solvant. Considérons la solution obtenue en dissolvant du sel dans l'eau. Le sel est le soluté et l'eau est le solvant.

La molalité est définie comme les moles du soluté dissoutes par kilogramme de solvant. Si 2 moles de sucre (le soluté) sont dissoutes dans un kilogramme d'eau, la molalité est 2 m (molal). La molalité est une unité de mesure de la concentration importante pour déterminer les propriétés qui dépendent du nombre de particules en solution. Ces propriétés colligatives seront étudiées dans la prochaine section.

Les composés ioniques se dissolvent pour former plus d'une particule par molécule de soluté. Dans ces cas, on utilise la molalité colligative (m_c) :

$$\text{Molalité colligative} = m_c = im$$

Dans cette fonction, i représente le nombre de particules dans lequel le composé ionique se dissout (ex. : $\text{NaCl} = 2$, $\text{Mg(OH)}_2 = 3$) et m représente la molalité.

Les solutions miscibles sont des mélanges de deux solutions polaires (par ex. : eau et alcool), ou de deux solutions non polaires (par ex. : tétrachlorure de carbone et benzène) constituant des solutions homogènes monophasiques.

Les solutions non miscibles sont des mélanges d'un liquide polaire et d'un liquide non polaire (par ex. : eau et tétrachlorure de carbone) constituant une solution biphasique.

Les solutions idéales sont des solutions respectant la loi de Raoult ($P = P_A \cdot X_A + P_B \cdot X_B$). Dans ces solutions, le soluté et le solvant sont chimiquement similaires, de sorte que les forces intermoléculaires solvant-soluté sont aussi puissantes que les forces intermoléculaires solvant-solvant ou les forces intermoléculaires soluté-soluté. Les solutions non idéales sont celles qui ne suivent pas la loi de Raoult.

B. Quelques concepts importants : les ions en solution

Pour comprendre les solutions, vous devez vous représenter ce qui se produit au niveau moléculaire.

Considérons un composé ionique qui se dissocie pour produire des anions et des cations. Quand des composés ioniques sont en solution dans l'eau, les corps produits sont

habituellement des ions individuels (provenant du solide sous forme cristalline) entourés de molécules d'eau. Remarquez sur la *figure 7-1* que les molécules d'eau sont organisées de telle sorte que l'extrémité négative du dipôle résultant (l'atome d'oxygène) est orientée vers les cations (Na^+) et que l'extrémité positive du dipôle résultant (les atomes d'hydrogène) est orientée vers les anions (Cl^-). Cette disposition aide à dissoudre le solide ionique et explique la solubilité dans l'eau de nombreuses substances ioniques.

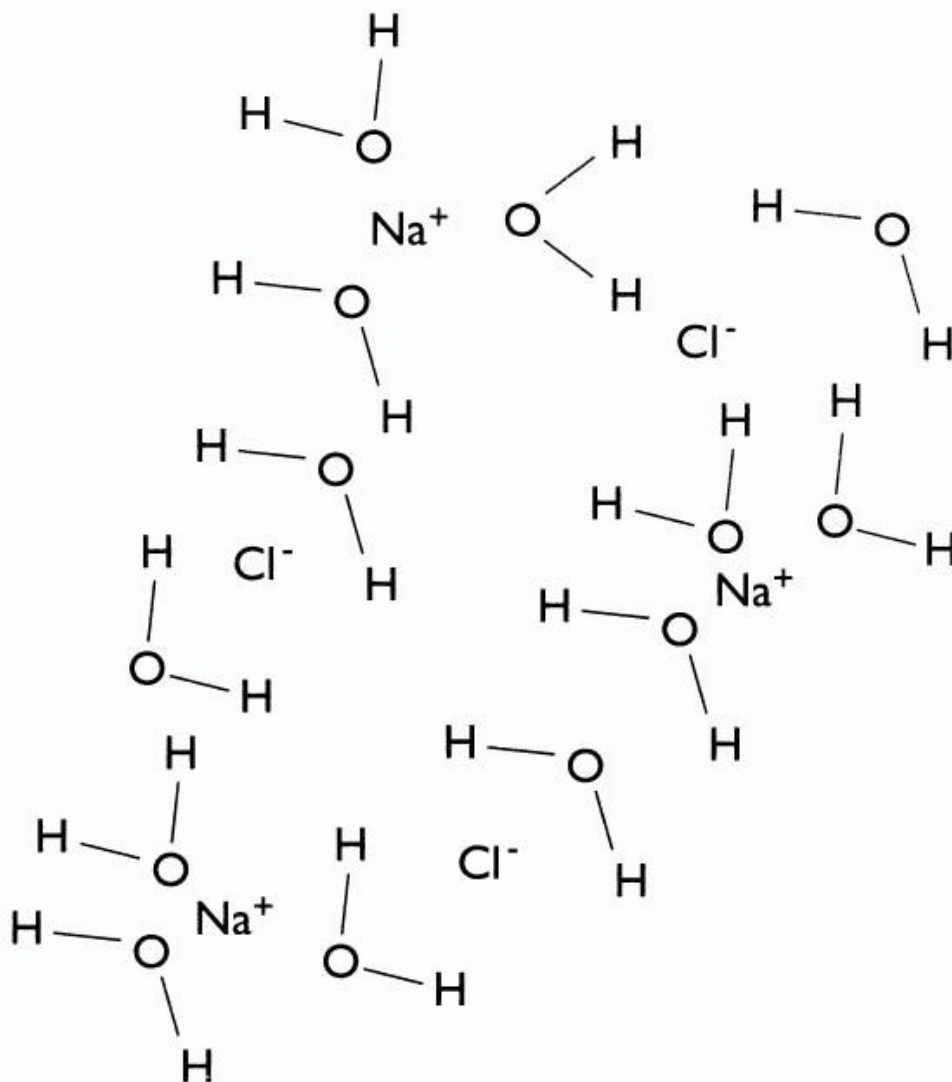
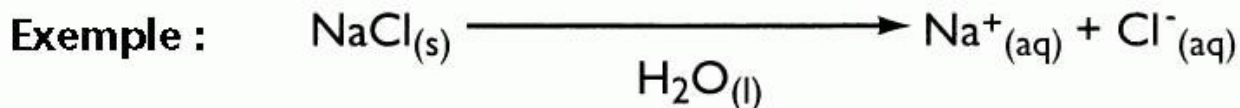


Figure 7-1. La dissolution d'un composé ionique dans l'eau.

Si les composés ioniques peuvent se dissoudre d'une manière semblable à celle qui est montrée sur la *figure 7-1*, qu'en est-il des composés covalents ? Contrairement aux composés ioniques, les composés covalents ne se dissolvent généralement pas en se dissociant. Les liaisons covalentes, étant moins polarisées, n'exercent pas une attraction sur les molécules d'eau au point que les molécules d'eau viennent remplacer les liaisons covalentes. D'autre part, les composés ioniques se dissocient parce que l'interaction forte entre les cations et les anions peut être remplacée par de nombreuses interactions plus faibles entre les ions et les dipôles

des molécules d'eau.

[Retour au début](#)

II. LES PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES

Une propriété colligative d'une solution se définit comme toute propriété qui varie en fonction du nombre de particules du soluté présentes dans un volume donné de solution. L'identité du soluté est sans importance !

Ce paragraphe étudie quatre propriétés colligatives spécifiques.

A. La pression de vapeur ou pression vapeur/solution (loi de Raoult)

Quand un soluté (non volatil) est dissous dans un solvant (volatil), la pression de vapeur de la solution est inférieure à la pression de vapeur du solvant pur.

La valeur de la diminution de la pression de vapeur ΔP est le produit de la fraction molaire de soluté non volatil (X_B) par la pression de vapeur du solvant pur (P_A°)

Diminution de la pression de vapeur du solvant pur: $\Delta P = X_B P_A^\circ$

La *figure 7-2* montre ce qui se passe quand la fraction molaire du solvant diminue (de droite à gauche). On peut s'attendre à ce que le solvant pur ait la pression de vapeur la plus grande. Lorsque l'on ajoute du soluté et que la fraction molaire du solvant diminue, la pression de vapeur décroît.

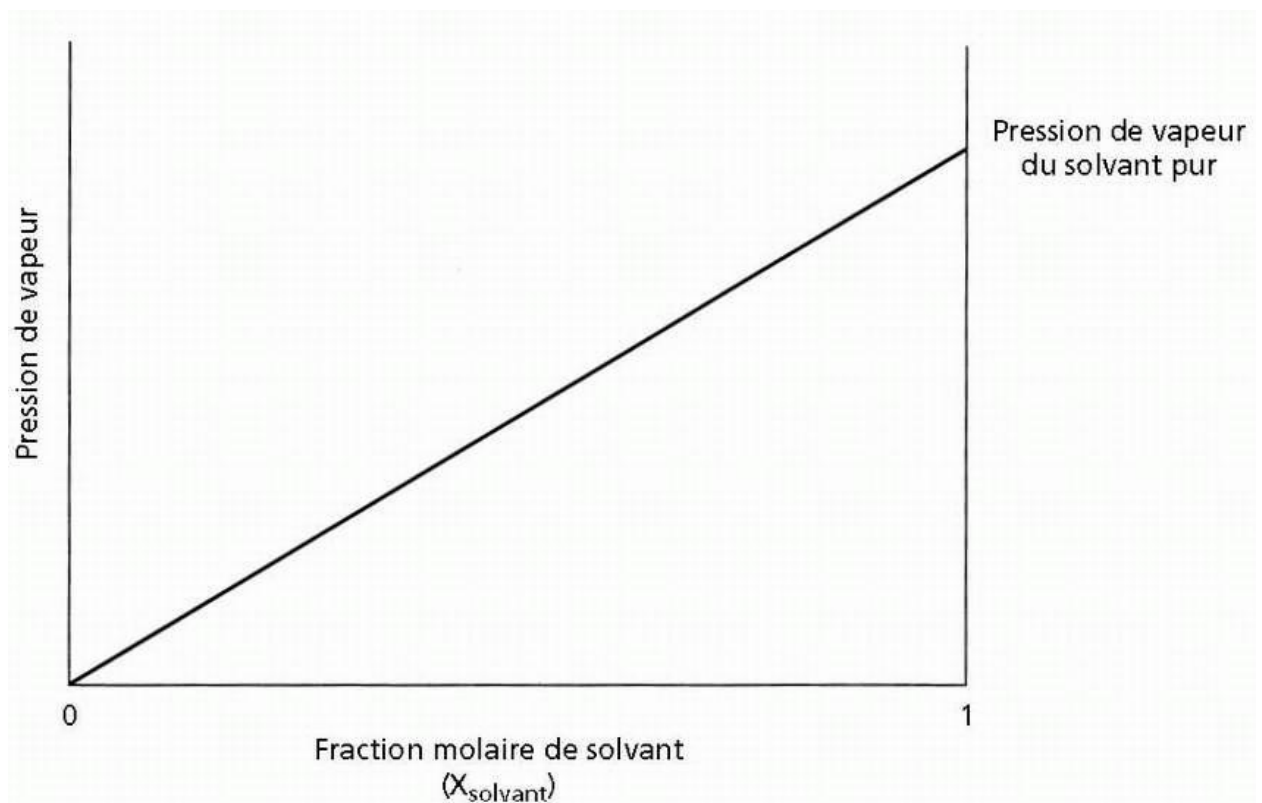


Figure 7-2. L'abaissement de la pression de vapeur en fonction de la diminution de la fraction molaire du solvant.

Rappelez-vous que la somme des fractions molaires = 1 et que la diminution de la pression de vapeur est égale à la pression pure moins la pression de vapeur de solvant au-dessus de la solution (P_A). Il est logique que la pression de vapeur au-dessus de la solution, P_A , soit le produit de la fraction molaire de solvant (X_A) et de la pression de vapeur du solvant pur (P_A°). Cette importante relation est connue sous le nom de loi de Raoult.

$$P_A = X_A P_A^\circ \text{ (loi de Raoult)}$$

L'exemple 7-1 montre comment vous pouvez utiliser la loi de Raoult pour résoudre les problèmes.

P_A = pression de vapeur du solvant sur la solution

X_A = fraction molaire du solvant

P_A° = pression de vapeur du solvant pur

Exemple 7-1 : La pression de vapeur de l'eau pure est de 350 torr à 78 °C. Si l'on dissout 0,1 mol de sucre dans 50 g d'eau pure à 78 °C, quelle est la pression de vapeur de la solution ?

Solution :

Nous utilisons la loi de Raoult, $P_A = X_A P_A^\circ$

$$\text{mol H}_2\text{O} = (50 \text{ g})[(1 \text{ mol H}_2\text{O})/(18 \text{ g H}_2\text{O})] = 2,8 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$P_A = (0,97)(350 \text{ torr}) = 340 \text{ torr}$$

B. L'élévation du point d'ébullition

Quand on ajoute un soluté non volatil à une solution, le point d'ébullition de la solution s'élève. L'élévation du point d'ébullition (ΔT_b) d'une solution est directement proportionnelle à la molalité (pas la molarité) du soluté.

$$\Delta T_b = i k_b m$$

ΔT_b = élévation du point d'ébullition

i = nombre de particules en lequel le soluté se dissocie lorsqu'il est dissous dans le solvant

k_b = constante caractéristique du solvant H , exprimée en °C.kg.mol⁻¹

m = molalité

Plus grande est la concentration du soluté ajoutée au solvant pur, plus élevé est le point d'ébullition de la solution. Ajouter du sel à de l'eau pure élève le point d'ébullition. Plus vous dissolvez de sel dans de l'eau et plus le point d'ébullition est élevé.

Quand un soluté qui se dissocie en solution est ajouté, chaque particule dissociée doit être prise en compte. Si on ajoute du glucose à de l'eau, il ne se dissocie pas. Une valeur de 1 sera

donnée à « i » pour le glucose dans cette équation. Si le soluté était NaCl, il se dissoudrait dans l'eau, formerait deux particules et vous donneriez une valeur de 2 à « i » dans cette équation.

Comme il a été mentionné précédemment, k_b est une constante du solvant. Pour l'eau, la valeur numérique de la constante est 0,52. Ne vous préoccupez pas de mémoriser ces constantes. Dans les problèmes de chimie générale, la valeur de k_b est habituellement donnée. L'exemple 7-2 présente un calcul classique de l'élévation du point d'ébullition:

Exemple 7-2 : 2,0 g de NaCl a été dissous dans 100 g d'eau. Quel est le point d'ébullition qui en résulte ?

Solution :

Nous utilisons l'équation de l'élévation du point d'ébullition, $\Delta T_b = i k_b m$. Notez qu'NaCl se dissocie en 2 particules. Nous allons prendre en compte le terme « i » de la première équation :

$$\Delta T_b = (0,684 \text{ mol / kg})(0,52 \text{ kg } ^\circ\text{C / mol}) = 0,36 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_b = 0,36 \text{ } ^\circ\text{C} + 100,00 \text{ } ^\circ\text{C} = 100,36 \text{ } ^\circ\text{C}$$

C. L'abaissement du point de congélation

L'abaissement du point de congélation est similaire au concept d'élévation du point d'ébullition. Les solutions ont un point de congélation plus bas que les solvants purs. La variation du point de congélation est directement proportionnelle à la molalité du soluté.

$$\Delta T_m = -i k_f m$$

ΔT_m = abaissement du point de congélation

i = nombre de particules en lequel le soluté se dissout dans le solvant

k_f = constante du point de congélation

m = molalité de la solution

Plus haute est la concentration du soluté, plus bas est le point de congélation. La constante d'abaissement du point de congélation pour l'eau est de $1,86 \text{ } ^\circ\text{C.kg.mol}^{-1}$, ce qui signifie que chaque mole de soluté par kilogramme d'eau abaisse le point de congélation de $1,86 \text{ } ^\circ\text{C}$. Une application pratique de l'abaissement du point de congélation est le salage des routes et des trottoirs durant les mois d'hiver. Cela abaisse le point de congélation de l'eau et diminue la formation de glace. Un autre bon exemple est l'ajout d'antigel dans le radiateur d'une voiture pour abaisser le point de congélation de l'eau du radiateur.

D. La pression osmotique

Le terme décrit la pression qu'il serait nécessaire d'appliquer à une solution pour empêcher le passage de molécules depuis le solvant pur vers la solution, à travers une membrane semi-perméable.

$$\text{Pression osmotique} = (n/V)RT = MRT$$

n = nombre de moles de soluté

V = volume de la solution (en litres)

R = constante du gaz parfait

T = température Kelvin

$M = n/V$ ou concentration molaire du soluté Pour voir si vous comprenez la pression osmotique, reportez-vous à l'exemple 7-3 .

Exemple 7-3 : On vous donne deux solutions de particules A et B séparées par une membrane semiperméable à travers laquelle A peut passer mais pas B. Que va-t-il se passer ?

Solution :

Les particules de la solution A vont diffuser vers le côté où la concentration des particules B est la plus grande jusqu'à ce que la pression de diffusion (« pression osmotique ») soit équilibrée par l'augmentation de la résistance hydrostatique. La pression osmotique est directement proportionnelle à la différence des concentrations des particules B de part et d'autre de la membrane.

Retour au début

III. LA SOLUBILITÉ ET K_{ps}

La solubilité est la quantité de soluté qui se dissout dans une quantité fixe de solvant de façon à former une solution saturée (en équilibre). La solubilité varie avec la température. Les composés polaires ou chargés (ions) sont habituellement solubles dans les solvants polaires (par ex. : l'eau).

A. Les unités de concentration

Les calculs stœchiométriques peuvent aussi être effectués pour les corps en solution. Les unités de concentration qui suivent aident à établir le lien stœchiométrique. La molarité est le nombre de moles de soluté par litre de solution. La molalité est le nombre de moles de soluté par kilogramme de solvant. La normalité est le nombre de moles d'équivalents par litre de solution. Un équivalent d'acide est 1 mole d'ions H^+ et un équivalent de base est 1 mole d'ions OH^- .

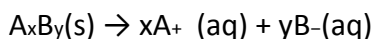
Les équivalents sont déterminés selon les indications suivantes :

- H^+ si le corps concerné est un acide (par ex. : H_2SO_4 a 2 équivalents d' H^+ et H_3PO_4 a 3 équivalents d' H^+).
- OH^- si le corps concerné est une base (par ex. : $NaOH$ a un équivalent de OH^- cependant que $Ba(OH)_2$ a 2 équivalents de OH^-).

B. La constante de produit de solubilité (K_{ps}) et la formule de l'équilibre

Les problèmes de chimie générale demandent souvent de prédire si une solution va précipiter ou non et si une solution est saturée ou non. Une relation utile à connaître est la constante de produit de solubilité ou K_{ps} . Le symbole $[]$ représente la concentration en moles par litre.

Étant donné une équation de dissolution d'un solide ionique dans l'eau :



K_{ps} se définit comme suit :

$$Le \ K_{ps} = [A^+]^x[B^-]^y$$

Le K_{ps} peut être utilisé pour prédire quand la précipitation se produira. Comme le K_{ps} représente la valeur maximum du produit ionique, tout produit ionique calculé supérieur à K_{ps} signifie que la précipitation va se produire.

Considérons un solide ionique, comme NaCl, qui se dissocie dans l'eau. La concentration de l'ion sodium multipliée par l'ion chlorure est la formule de l'équilibre pour cette dissociation. Si le produit de la concentration des ions sodium et chlorure dépasse le K_{ps} donné pour cette réaction, NaCl va précipiter. Si l'expression d'équilibre est inférieure à K_{ps} , la précipitation ne se produira pas. Un autre élément d'information utile : plus le K_{ps} est élevé et plus l'élément est soluble.

C. La quantification de la solubilité

Vous aurez peut-être à résoudre des problèmes simples de solubilité. Ces problèmes concernent un solide dissous à saturation dans l'eau. On pourrait vous demander de calculer la concentration des ions dans un tel système. Assurez-vous toujours que les solutions sont à l'équilibre. Des mots comme « saturé » ou « solubilité » sous-entendent l'équilibre (*exemples 7-4 et 7-5*).

D. L'effet de l'ion commun

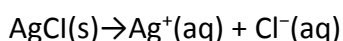
La solubilité d'un sel est diminuée si un ion de ce sel est déjà présent dans la solution. Ce principe est connu sous le nom d'effet de l'ion commun. Prenons comme exemple l'addition de KCl à une solution contenant NaCl. La solubilité de KCl est alors moindre qu'à l'accoutumée parce que la solution contient une source d'ions Cl^- . L'ion Cl^- , dans ce cas, est appelé « l'ion commun ». La présence de l'ion commun diminue la solubilité de KCl.

En général, l'ajout d'un ion A^+ ou B^- (comme partie d'un autre composé) à la même solution diminue la solubilité de A et/ou de B et conduit plus de AB à précipiter. Ces variations peuvent être prédites en appliquant le principe de Le Chatelier (voir chapitre 12). Pour mieux comprendre l'effet de l'ion commun, reportez-vous à *l'exemple 7-6* .

Exemple 7-4 : Calculez la solubilité de AgCl et estimez les concentrations des ions dans la solution saturée. Le K

Solution : Définissez x comme la quantité de solide qui se dissout en moles par litre.

1. Écrivez la réaction de dissolution :



2. Dressez un inventaire dans lequel I = concentration initiale des ions avant toute dissolution du solide, C = variation des quantités durant la réaction et E = concentrations à l'équilibre. La quantité initiale de solide est hors sujet puisque la solution est saturée par lui et qu'il avait donc une activité unitaire :



I		0	0
C	- x	+ x	+ x
E	- - - - -	x	x

3. Introduisez les valeurs dans l'équation de K_{ps} et résolvez pour x :

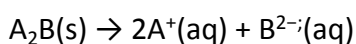
$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = [x][x] = x^2 = 10^{-10}$$

$$x = 10^{-5}, \text{ donc la solubilité} = 10^{-5} \text{ M et } [Ag]^+ = [Cl]^- = 10^{-5} \text{ M}$$

Exemple 7-5 : Considérez qu'il a été ajouté assez d'un solide hypothétique A

Solution :

1. Écrivez la réaction de dissolution :



2. Dressez un tableau d'inventaire approprié :

	$A_2B(s)$	=	$2A^+$	+	B_{2-}
I			0		0
C	- x		+ 2x		+ x
E			2x		x

3. Écrivez l'équation de K_{ps} :

$$K_{ps} = [A^+]^2[B^{2-}] = (2x)^2(x) = 4x^3$$

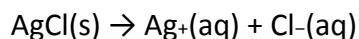
4. Et maintenant la partie difficile : réalisez que, puisque la concentration de A est connue, vous connaissez la valeur de $2x$. $2x = 0,0002 \text{ M}$, donc $x = 0,0001 \text{ M}$. Vous pouvez maintenant introduire les valeurs dans l'équation ci-dessus et résoudre pour K_{ps} :

$$K_{ps} = 4(0,0001)^3 = 4(10^{-4})^3 = 4 \times 10^{-12}$$

Exemple 7-6 : Quelle serait la solubilité de AgCl dans 0,1 M de NaCl ? Comment cette valeur est-elle comparable aux résultats obtenus dans l'exemple 7-4 ?

Solution :

1. Écrivez la réaction de dissolution :



2. Dressez le tableau d'inventaire approprié (notez la différence !) 1,0 M de NaCl se dissocie pour donner 1 mole d'ions Cl^- .

	AgCl(s)	=	Ag^+	+	Cl^-
I			0		1,0
C	- x		+ x		+ x
E			x		1,0 + x

3. Écrivez l'équation de la constante d'équilibre K_{ps} :

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (x)(1,0 + x) = 10^{-10}$$

4. Résolvez pour x. Vous pouvez admettre que x est petit par rapport à 1,0 M et que la concentration de Cl^- peut être considérée comme étant 1,0 M.

$$K_{ps} = x = 10^{-10} \text{ M} = [\text{Ag}^+]$$

Sans la présence de chlorure, la concentration de Ag^+ est 10^{-5} , ce qui est 10^5 fois plus concentré. Vous pouvez constater que l'effet de l'ion commun est de diminuer grandement la solubilité d'un composé.

E. Nomenclature, formules et charges de quelques ions communs

Le *tableau 7-1* réunit quelques ions communs.

Nom	Formule	Charge
Ammonium	NH_4	+1
Mercure	Hg_2	+2
Carbonate	CO_3	-2
Chlorate	ClO_3	-1
Chromate	CrO_4	-2
Cyanure	CN	-1
Dichromate	Cr_2O_7	-2
Dihydrogène phosphate	H_2PO_4	-1
Carbonate d'hydrogène (bicarbonate)	HCO_3	-1
Phosphate d'hydrogène	HPO_4	-2

Sulfate d'hydrogène (bisulfate)	HSO_4	-1
Hydroxyde	OH	-1
Nitrate	NO_3	-1
Nitrite	NO_2	-1
Permanganate	MnO_4	-1
Peroxyde	O_2	-2
Phosphate	PO_4	-2
Sulfate	SO_4	-2
Sulfite	SO_3	-2
Thiocyanate	SCN	-1

[Retour au début](#)

8 Les acides et les bases

NA

La compréhension des réactions acide-base est l'un des aspects les plus importants de la chimie. Trois systèmes sont utilisés pour classifier les acides et les bases et chacun de ces systèmes a ses propres avantages. Ce chapitre propose une étude de chacun de ces différents systèmes de classification, en même temps qu'un abord d'autres concepts majeurs. Essayez de comprendre les aspects aussi bien qualitatifs que quantitatifs de ce sujet.

I. LES SYSTÈMES ACIDES-BASES

A. Les trois systèmes acides-bases

1. Acides-bases d'Arrhénius

La plus ancienne et la plus simple définition des acides et des bases est la définition d'Arrhénius. Un acide d'Arrhénius est une substance qui se dissocie dans l'eau en formant H^+ , une base d'Arrhénius est une substance qui se dissocie dans l'eau en formant OH^- . Cette définition des acides-bases a été dépassée par la définition plus féconde des acides et des bases de Brønsted-Lowry.

2. Acides-bases de Brønsted-Lowry

Un acide de Brønsted-Lowry est un corps qui donne des protons (H^+). Une base de Brønsted-Lowry est un corps qui gagne - ou accepte - des protons. Dans l'*exemple 8-1*, l'eau agit comme un acide de Brønsted-Lowry en donnant un proton à l'ammoniac. L'ammoniac se comporte comme une base de Brønsted-Lowry en acceptant le proton. Des acides et bases conjugués sont formés (voir leur étude dans la partie suivante de ce chapitre).

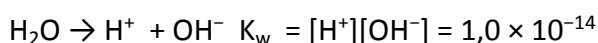
3. Acides-bases de Lewis

Un acide de Lewis est un corps qui accepte des électrons. Une base de Lewis est un corps qui donne des électrons. Le système de Lewis est utile pour classifier les réactions qui se produisent dans d'autres solvants que l'eau ou dans des situations où il n'y a pas de solvant. Une réaction acide-base de Lewis est présentée dans l'*exemple 8-2*.

B. L'ionisation de l'eau

1. La définition de K_w

La constante de dissociation K_w est une mesure de la tendance de l'eau à se dissocier en H^+ et OH^- . Quantitativement, c'est une mesure de la stabilité de l'eau elle a une valeur constante de $1,0 \times 10^{-14}$ à la température de la pièce.



Comme l'eau n'apparaît pas dans la formule de la constante d'équilibre, K_w est souvent considéré comme un produit ionique, tout comme K_{ps} . En considérant la petite valeur numérique de K_w , notez que l'eau n'a pas tendance à se dissocier et qu'elle est donc stable.

2. La définition du pH

Le pH et le pOH de l'eau pure s'énoncent ainsi :

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] \quad \text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]$$

Le pH de l'eau pure est de 7 à la température ambiante. Les solutions acides ont un $\text{pH} < 7$ alors que les bases ont un $\text{pH} > 7$ à température ambiante.

C. Les acides et bases conjugués

Réfléchissez à ce qui se passe dans une réaction acide-base de Brønsted-Lowry. Quand un acide de Brønsted-Lowry donne un proton, il perd son proton et devient une base conjuguée de cet acide. Quand une base de Brønsted-Lowry gagne un proton, perdu par son acide d'origine, elle est transformée en un acide conjugué de cette base.

Dans la *figure 8-1*, HA, un acide faible, a donné un proton à l'eau. HA devient donc la base conjuguée A^- . Quand l'eau accepte un proton, elle agit comme une base de Brønsted-Lowry et forme son acide conjugué, H_3O^+ . Notez que les paires d'acide-base conjugués ne diffèrent que par un seul proton.

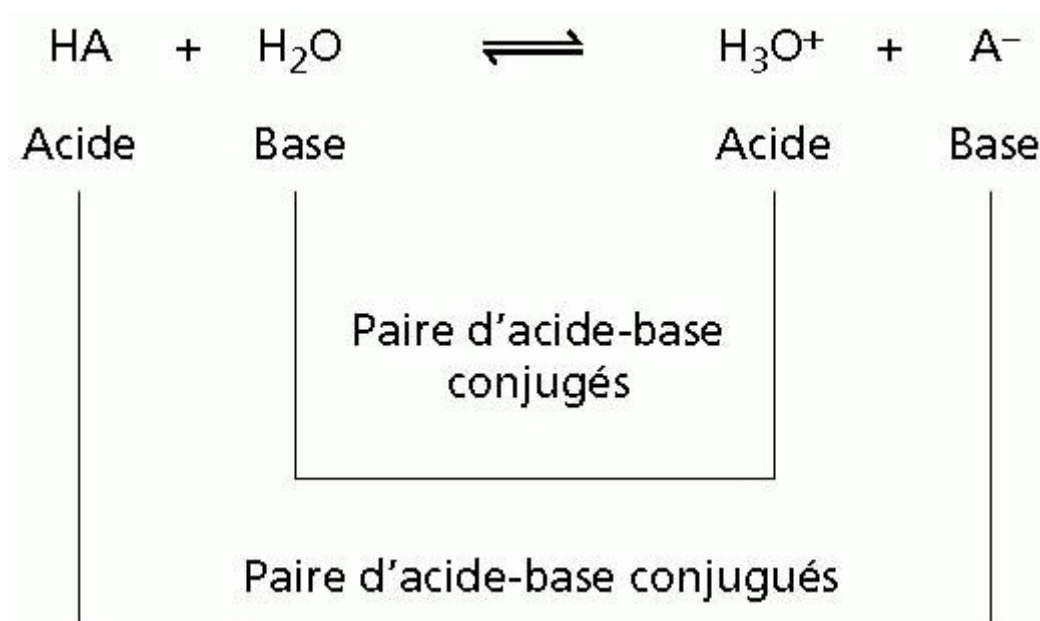


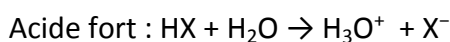
Figure 8-1. La formation de paires d'acide-base conjugués.

[Retour au début](#)

II. LA FORCE ACIDE-BASE

A. Les acides et les bases forts

Les acides forts et les bases fortes se dissocient complètement en solution aqueuse.



Quand les réactions de dissociation sont allées jusqu'à leur terme, il n'y a pas de concentration

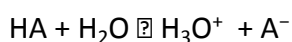
mesurable de HX ou de YO₂ ; tout l'acide et toute la base se sont complètement dissociés. Les concentrations de H₃O⁺ et de OH⁻ sont égales aux concentrations de départ de l'acide et de la base.

Etudiez les acides et bases forts répertoriés dans le *tableau 8-1* . Cette connaissance vous aidera à déterminer si, oui ou non, un acide ou une base est complètement dissocié(e). Connaître les conditions de dissociation vous permettra de résoudre des problèmes conceptuels ou des problèmes au cours des calculs.

Acides forts		Bases fortes	
HClO ₄	Acide perchlorique	La plupart des hydroxydes des groupes I et II dont :	
HNO ₃	Acide nitrique	LiOH	Hydroxyde de lithium
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique (premier proton)	NaOH	Hydroxyde de sodium
HCl	Acide chlorhydrique	KOH	Hydroxyde de potassium
HBr	Acide bromhydrique	Ca(OH) ₂	Hydroxyde de calcium
HI	Acide iodhydrique		

B. Les acides faibles

À la différence des acides forts, les acides faibles ne sont que partiellement dissociés dans l'eau. Un acide faible comme l'acide acétique n'est dissocié que de moins de 2 % dans l'eau. Vous pouvez écrire la réaction de dissociation acide (ionisation) suivante pour les acides faibles dans l'eau :



1. La constante d'ionisation acide (constante d'acidité)

Comme pour les autres réactions d'équilibre, vous pouvez écrire une formule d'équilibre, appelée formule d'ionisation acide avec la constante d'ionisation acide (constante d'acidité : K_a) correspondante :

Un « a » a été ajouté à la constante d'équilibre pour vous rappeler que K_a est une constante de dissociation acide-base. Notez que H₂O (1) n'apparaît pas dans l'expression pour K_a et peut être ignoré. *L'exemple 8-3* vous montre comment calculer K_a.

Les acides avec des valeurs de K_a élevées sont plus forts que ceux ayant de petites valeurs de K_a. Considérez l'acide chloroacétique (K_a = 1,36 × 10⁻³ M). On peut s'attendre à ce que l'acide chloroacétique soit plus fort que l'acide acétique (K_a = 1,74 × 10⁻⁵ M) puisque l'acide chloroacétique a une valeur de K_a plus élevée.

Les acides forts ont des valeurs de K_a supérieures à 1. Les acides faibles ont des valeurs de K_a considérablement inférieures à 1.

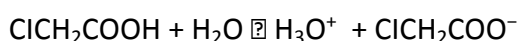
Il est souvent plus commode de comparer le pK_a des acides, lequel est défini par l'équation suivante :

$$pK_a = -\log K_a$$

Exemple 8-3 : A l'équilibre, on mesure qu'une solution aqueuse d'acide chloroacétique de 0,050 M, CICH

Solution :

1. Écrivez la réaction :



2. Écrivez l'expression de K_a :

3. Déterminez les concentrations à l'équilibre :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClCH}_2\text{COO}^-] = 7,57 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{ClCH}_2\text{COOH}] = 0,050 \text{ M} - 7,57 \times 10^{-3} \text{ M} = 0,042 \text{ M}$$

Plus le pK_a est petit, plus l'acide est fort. Considérant l'exemple précédent de l'acide chloracétique, on peut s'attendre à ce que l'acide chloracétique ait un pK_a plus petit parce que c'est l'acide le plus fort des deux (le pK_a de l'acide chloracétique est de 2,87 et celui de l'acide acétique de 4,76).

2. Le calcul du pH des solutions d'acides faibles

Quand vous calculez le pH d'une solution d'acide faible, vous pourriez souhaiter établir un tableau des concentrations semblable à celui que vous utilisez pour les problèmes de solubilité. Le *tableau 8-2* présente la réaction générale.

Concentration	HA	+ H ₂ O	⇌ H ₃ O ⁺	+ A ⁻
Initiale	Y	–	0	0
Changement	–X	–	+X	+X
Équilibre	Y–X	–	X	X

Désormais, vous pouvez introduire, dans la formule de l'équilibre, les valeurs que vous avez

notées dans le tableau :

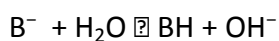
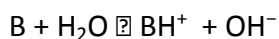
Dans l'étape suivante, résolvez pour X. Vous pouvez utiliser l'équation quadratique ou simplifier l'équation en faisant une approximation. L'approximation qui doit être faite est que X est petit comparé à Y. Quand X est petit par rapport à Y, $Y - X$ est à peu près égal à Y :

L'exemple 8-4 montre un problème typique concernant un acide faible.

C. Les bases faibles

Les bases faibles, à la différence des bases fortes, ne se dissocient habituellement pas pour former de l'hydroxyde. Les bases faibles se comportent comme accepteurs de protons, en accord avec définition des bases de Brønsted-Lowry.

L'eau agit comme donneur de protons, produisant de l'hydroxyde. Vous pouvez écrire une équation de « protonation » d'une base en utilisant l'une ou l'autre de ces deux formules :



Comme pour les acides faibles, l'équilibre est nettement déplacé vers la gauche et vous le décrirez avec une formule d'équilibre d'ionisation basique.

Exemple 8-4 : La valeur de K

Solution :

Etape 1. Etablissez une table :

Réaction	$HClO + H_2O$	\rightleftharpoons	H_3O^+	+	ClO^-
[Etat initial]	0,1 M		0		0
[Changement]	-X		+X		+X
[Équilibre]	0,1 M-X		X		X

Etape 2. Faites l'hypothèse que X est inférieur à 0,1 M et écrivez l'expression de K_a :

Etape 3. Résolvez pour X :

$$X = 5,4 \times 10^{-5} M$$

Etape 4. Calculez le pH :

$$\text{pH} = -\log 5,4 \times 10^{-5} \quad M = 4,26$$

1. La constante d'ionisation basique (constante de « basicité »)

La constante d'ionisation basique K_b est analogue à la K_a , bien que le « b » soit ajouté afin de souligner que la constante d'ionisation concerne la base. Considérant les équations 1 et 2, les expressions de K_b , prendraient la forme suivante :

Tout comme pour K_a , plus K_b est élevé et plus la base est forte. Vous pouvez aussi utiliser $\text{p}K_b$ pour une comparaison plus facile.

$$\text{p}K_b = -\log K_b$$

Plus le $\text{p}K_b$ est petit et plus la base est forte. Par exemple, l'ammoniac a un $\text{p}K_b$ de 4,74, alors que l'eau a un $\text{p}K_b$ de 7. Donc, l'ammoniac est une base plus forte que l'eau.

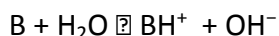
En solution aqueuse, deux importantes relations sont vraies à 25 °C :

a. $\text{pH} + \text{pOH} = 14$. Cette relation est dérivée de l'expression de K_w .

b. $K_a K_b = K_w$. Cette relation est vraie pour n'importe quelle paire d'acide-base conjugués et peut être démontrée simplement en substituant $[A^-][H^+]/[HA]$ à K_a et $[HA][OH^-]/[A^-]$ à K_b .

2. Le calcul du pH d'une solution aqueuse d'une base faible

Ce calcul se fait de façon similaire à celui concernant l'acide faible. Supposez que la quantité d' OH^- formée à l'équilibre est petite. Pour une réaction générale de base, vous pouvez construire le tableau ci-dessous (*tableau 8-3*) :



Réaction	B	+ H ₂ O	\rightleftharpoons BH ⁺	+ OH ⁻
Etat initial	Y	–	0	0
Changement	–X	–	+X	+X
Équilibre	Y–X	–	X	X

Maintenant, écrivez l'expression de K_b et introduisez les valeurs tirées du tableau. Supposez, puisque vous avez affaire à une base faible, que X sera petit et donc que $Y - X = Y$. La valeur de K_b devrait être :

L'exemple 8-5 montre comment travailler avec les problèmes concernant les bases faibles.

Exemple 8-5 : Calculez le pH d'une solution aqueuse de 0,1 M d'ammoniac, l'ammoniac ayant

un K

Solution :

Etape 1. Etablissez une table :

Réaction	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{NH}_4^+$	$+ \text{OH}^-$
[Etat initial]	0,1	0	0
[Changement]	-X	+X	+X
[Équilibre]	0,1-X	X	X

Etape 2. Faites l'hypothèse que X est inférieur à 0,1 M et écrivez l'expression de K_b :

Etape 3. Résolvez pour X :

$$X = 1,3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Etape 4. Calculez le pH (un raccourci pour trouver le pH d'une solution basique utilise la relation suivante, déjà présentée auparavant) :

$$\text{pOH} + \text{pH} = 14 \text{ et } \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pOH} = -\log \text{OH}^- = -\log(1,3 \times 10^{-3}) \text{ M} = 2,87$$

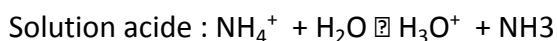
$$\text{pH} = 14,00 - 2,87 = 11,13$$

D. L'acidité ou la basicité des solutions aqueuses de sels

L'hydrolyse est la réaction d'un sel (provenant de l'acide ou base conjugués d'un acide ou d'une base faibles, respectivement) avec l'eau, donnant une solution acide ou basique. Rappelez-vous que la base conjuguée de l'acide faible HA est A^- et que l'acide conjugué de la base NH_3 est NH_4^+ .

1. La constante d'hydrolyse

Ce concept est similaire au concept d'association basique. L'hydrolyse a une constante caractéristique appelée K_h qui est la même que K_a si le sel contient l'acide conjugué d'une base faible ou la même que K_b si le sel contient la base conjuguée d'un acide faible. Cette constante mesure la tendance d'un acide conjugué ou d'une base conjuguée à s'associer à l'eau. Voici des exemples de ce concept :



(l'ion ammonium se comporte comme un acide)

$$K_a = [\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{NH}_4^+] = K_w/K_b.$$

Solution basique : $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$

(l'ion cyanure se comporte comme une base)

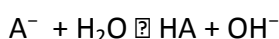
$$K_b = [\text{OH}^-][\text{HCN}]/[\text{CN}^-] = K_w/K_a.$$

Les ions chargés négativement se comportent habituellement comme des bases et les ions chargés positivement se comportent habituellement comme des acides (*exemple 8-6*).

Exemple 8-6 : Trouver le pH d'une solution de 1,0 M de NaA.

$$K_a \text{ pour HA} = 1,0 \times 10^{-6}.$$

1. Écrivez la réaction d'hydrolyse d'une base dans l'eau :



2. Dressez un inventaire :

Réaction	A^-	$+ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	HA	$+ \text{OH}^-$
[Etat initial]	1,0		0	0
[Changement]	-X		+X	+X
[Équilibre]	1,0-X		X	X

$$K_b = K_w/K_a = [\text{HA}][\text{OH}^-]/[\text{A}^-] = (X)(X)/(1 - X) = 1,0 \times 10^{-8}$$

Donc, $X = 1,0 \times 10^{-4}$ M, pOH = 4 et pH = 10

2. Le calcul du pH de solutions d'acides faibles ou de bases faibles et de leurs sels

Le calcul du pH de solutions contenant soit un acide et sa base conjuguée, soit une base et son acide conjugué de différentes origines n'est pas plus compliqué que n'importe quel autre calcul. La différence principale réside dans le fait que les concentrations initiales des deux corps ont maintenant une valeur différente de zéro (*exemple 8-7*).

Retour au début

III. LES TITRATIONS ACIDE-BASE

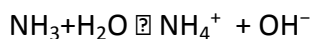
A. Les courbes de titration

Quand des acides ou des bases forts réagissent les uns avec les autres ou avec des acides ou bases faibles, une réaction quantitative, irréversible pour l'essentiel, a lieu. La titration est la mesure du volume de solution d'un réactif qui est nécessaire pour réagir complètement avec une quantité connue d'un autre réactif. Si vous titrez un volume connu d'un acide ou d'une base inconnus (forts ou faibles) avec une quantité connue d'un acide fort ou d'une base forte, vous pouvez utiliser la relation suivante pour calculer la concentration inconnue :

Exemple 8-7 : Calculez le pH d'une solution de 1,0 M de NH

Le K_b de l'ammoniac est $1,8 \times 10^{-5}$.

1. Écrivez la réaction d'hydrolyse basique :



2. Dressez un inventaire approprié :

	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-
[I]	1,0				0,1		0
[C]	-X				+X		+X
[E]	1 - X				0,1 + X		X

3. Résolvez pour X et répondez à la question posée :

$$K_b = [\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3] = (0,1 + x)(x)/(1 - x) = 10^{-5} \text{ M}$$

En négligeant X par comparaison avec 1 et avec 0,1, l'équation se réduit à $(0,1)(X)/(1) = 1,8 \times 10^{-5}$

La résolution pour X donne : $X = 1,8 \times 10^{-4} \text{ M} = [\text{OH}^-]$.

Par estimation, $\text{pOH} = 3,74$ et $\text{pH} = 10,26$

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

N_1 = normalité de l'acide ou de la base connus

V_1 = volume de l'acide ou de la base connus

N_2 = normalité de l'acide ou de la base inconnus

V_2 = volume de l'acide ou de la base inconnus.

Rappelez-vous que la normalité fait référence aux équivalents d'acide (H^+) ou de base (OH^-) par litre de solution. Vous pouvez convertir la molarité en normalité en prenant en compte le nombre de moles de H^+ ou de OH^- qu'un acide ou une base produit quand il ou elle est dissocié(e). Une solution d'1 M d'acide (monoprotique) HCl donnerait une solution de 1 N parce que HCl produit une mole d' H^+ quand il est dissocié. Par ailleurs, une solution de 1 M du puissant acide (diprotique) H_2SO_4 donnerait une solution de 2 N parce que chaque mole de cet acide produit 2 moles d'ions H^+ quand elle est complètement dissociée.

Au cours de la titration d'un acide par une base, une représentation du pH de la solution résultante en fonction de la base ajoutée est une courbe de titration. La figure 8-2 montre la titration d'un acide fort par une base forte.

Notez que le point d'équivalence est le point de la titration où des quantités chimiques équivalentes d'acide et de base ont été mélangées. La titration d'un acide fort par une base forte est représentée sur la *figure 8-2*, ainsi que le point d'équivalence pour cette titration.

Les formes des courbes de titration obtenues en titrant des acides et des bases sont importantes à connaître. La titration d'un acide fort (ex. : HCl) avec une base forte (ex. : NaOH) produit la courbe classique représentée dans la partie gauche de la *figure 8-3*. Si la titration d'un acide faible (ex. : acide acétique) avec une base forte (ex. : NaOH) est réalisée, une courbe de forme légèrement différente est obtenue (partie droite de la *figure 8-3*). Au cours de la titration d'un acide faible par une base forte, il existe une portion de la courbe relativement plate, appelée la région tampon. Dans cette région, il y a des concentrations significatives à la fois de l'acide faible et de sa base conjuguée (donc, la solution est un système tampon).

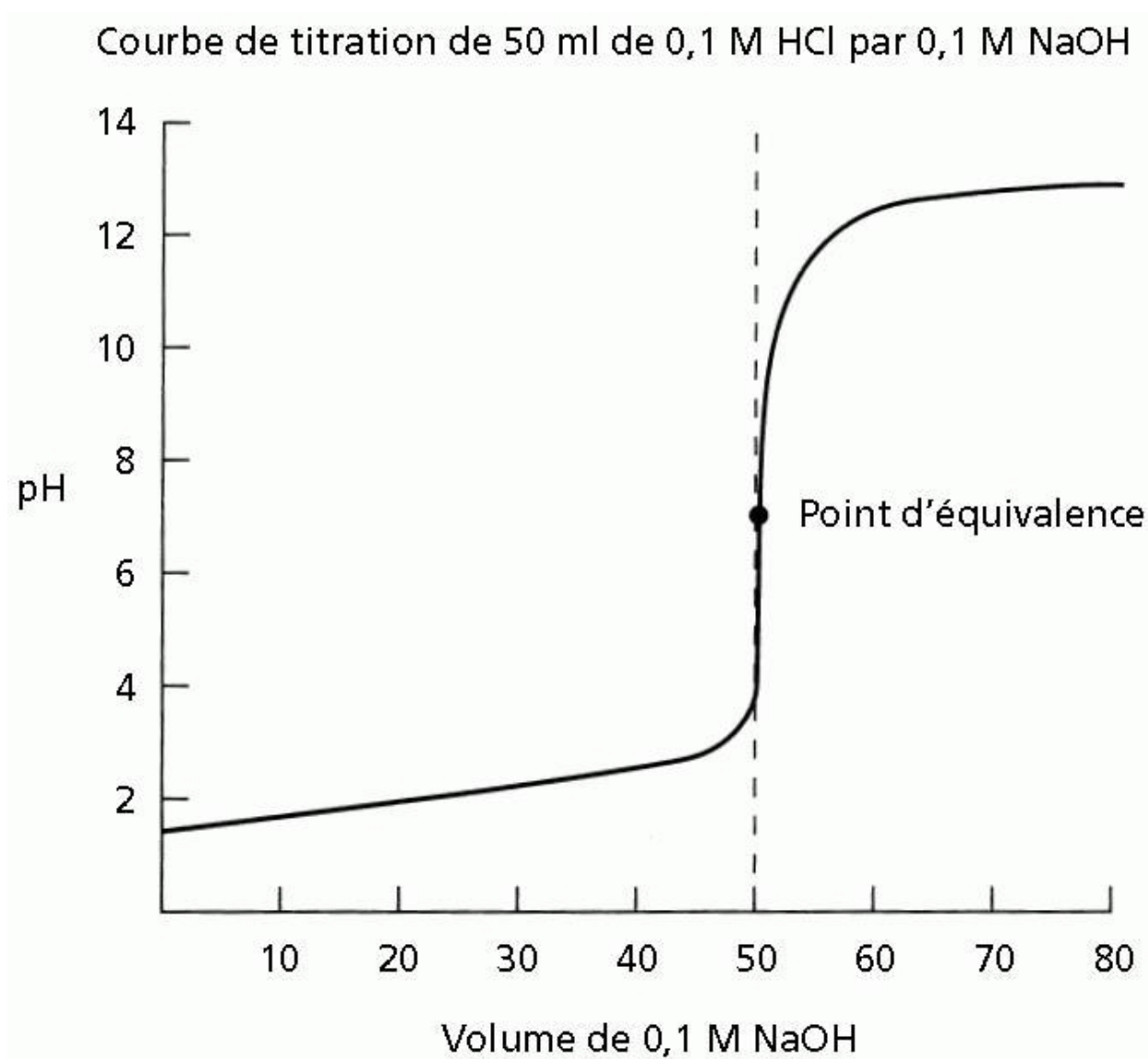


Figure 8-2. La titration d'un acide fort par une base forte.

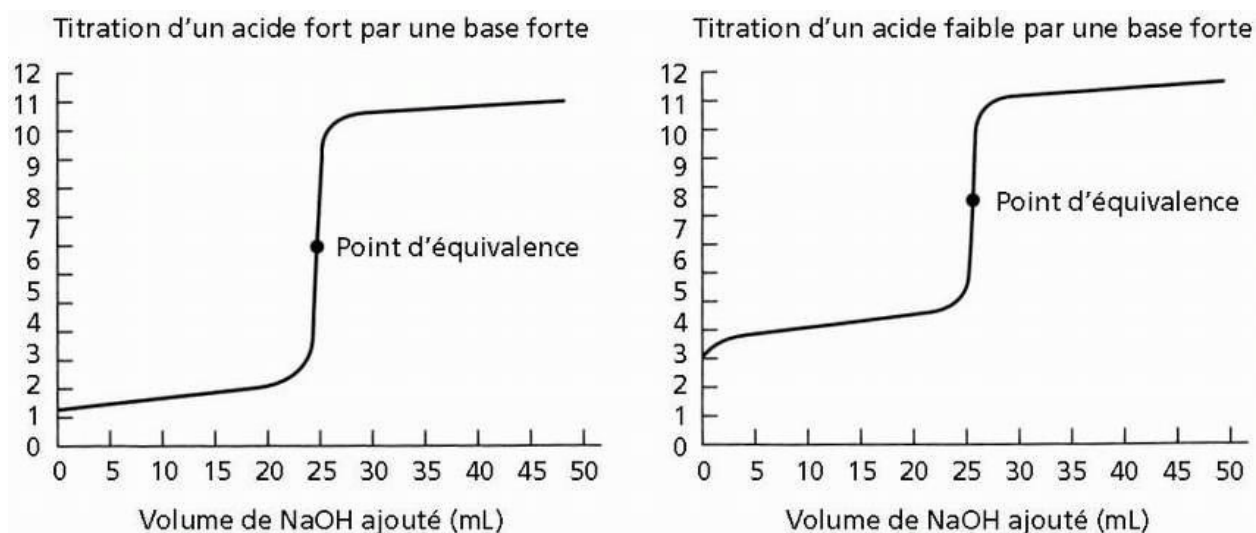


Figure 8-3. Les courbes de titration d'un acide fort par une base forte (à gauche) et d'un acide faible par une base forte (à droite). Notez les points d'équivalence de chaque titration.

Notez que le pH change très lentement dans la région tampon et que la titration des acides faibles commence à un pH plus élevé parce que l'acide est faible (incomplètement dissocié). Dans les deux courbes, le pH change lentement au début puis s'élève rapidement. Lors de la titration d'acides faibles par un base forte, cependant, notez que l'élévation du pH n'est pas aussi grande que lors de la titration d'un acide fort par une base forte.

Un autre concept important dans la titration des acides faibles est celui de point de midistance (ou point d'inflexion). Le point de mi-distance signale le moment où la moitié de l'acide ou de la base a réagi. Le pH correspondant à ce point est égal au pK_a de l'acide. Il en est ainsi parce qu'à ce point, $K_a = [H_3O^+][A^-]/[HA]$ et que $[HA] = [A^-]$. Cela signifie que l'acide faible est à demi converti en sa base conjuguée. Donc, $K_a = [H_3O^+]$ et $pH = pK_a$ au point de mi-distance.

B. Les indicateurs

La plupart des titrations acide-base sont incolores et aucun changement physique ne se produit qui indique que la réaction a été jusqu'à son terme. Comment allez-vous savoir que le point d'équivalence est atteint ?

Les indicateurs sont une paire d'acide-base conjugués qui est ajoutée aux mélanges de titration en petites quantités molaires afin de contrôler le pH. La forme acide et la forme basique de l'indicateur ont des couleurs différentes. Les indicateurs tendent à réagir avec l'acide ou la base en excès, dans les titrations, pour former un produit coloré qui est visible. La bande de pH dans laquelle un indicateur change de couleur dépend de son pK_a . Généralement, en choisissant un indicateur pour une titration, choisissez un indicateur dont le changement de couleur se situe au - ou près du - point d'équivalence de la titration. L'indicateur que vous choisirez devrait avoir son changement de coloration pour des valeurs du pH situées sur la pente raide de la courbe de titration.

Le *tableau 8-4* est une liste de quelques indicateurs courants.

Indicateur	Couleur de la	Couleur de la	Plage de	pK_a
------------	---------------	---------------	----------	--------

	forme acide	forme basique	changement de couleur	
Orange de méthyle	Rouge	Jaune	3,1-4,4	3,7
Vert de bromocréosol	Jaune	Bleu	3,8-5,4	4,7
Rouge de chlorophénol	Jaune	Rouge	5,2-6,8	6,2
Rouge de phénol	Jaune	Rouge	6,4-8,2	7,8
Phénolphtaléine	Non colorée	Rose	8,0-9,8	9,7

C. La neutralisation

La neutralisation est la réaction entre un acide et une base. Un exemple de réaction de neutralisation est présenté sur *la figure 8-4*. Les produits de réaction d'un acide fort avec une base forte sont un composé ionique (sel) et de l'eau. La solution résultante est neutralisée si des équivalents égaux d'acide et de base sont utilisés.

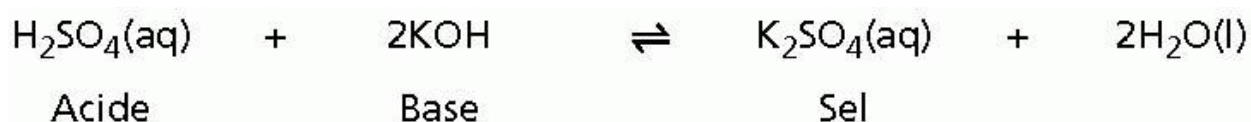


Figure 8-4. Réaction entre un acide fort et une base forte, produisant un sel. Dans cet exemple, une solution neutre est produite.

Quand un acide fort et une base forte se neutralisent mutuellement, une solution neutre est formée (pH = 7). Quand un acide faible réagit avec une base forte, cependant, la solution résultante est basique (*figure 8-5*). De même, en faisant réagir une base faible avec un acide fort, on obtient une solution acide (*figure 8-6*).



Figure 8-5. La réaction d'un acide faible avec une base forte. Une solution basique est produite.

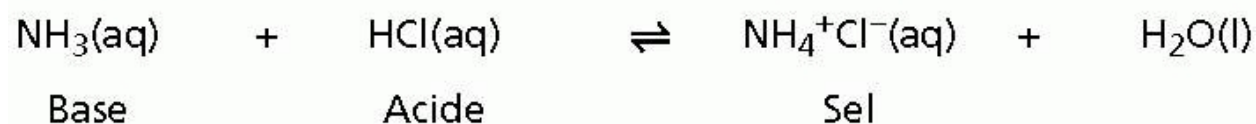


Figure 8-6. La réaction d'une base faible avec un acide fort. Une solution acide est produite.

Retour au début

9 Les tampons

NA

Les tampons et leur comportement sont un sujet fréquent de perturbation pour de nombreux étudiants. Ce chapitre propose une étude de la signification du pouvoir tampon et de la manière dont les solutions-tampon sont importantes dans la chimie acide-base. Le corps humain est dépendant des systèmes tampons. Par exemple, notre corps utilise le système tampon bicarbonates/acide carbonique pour résister aux variations du pH sanguin. La défaillance de la capacité du sang à tamponner le pH entraîne des maladies sévères ou la mort.

I. LES CONCEPTS ET LES DÉFINITIONS MAJEURS

Un tampon est une solution qui contient soit un acide faible et sa base conjuguée, soit une base faible et son acide conjugué. Les solutions tampons résistent à un changement de pH en neutralisant soit un ajout d'acide, soit un ajout de base.

La courbe de la *figure 9-1* diffère d'une courbe de titration parce que le pH est porté sur l'axe des x. Considérons une solution tampon qui contient un acide faible et sa base conjuguée (sel). Notez qu'à un pH très bas, la seule forme présente est la forme acide. Si le pH augmente, la forme acide et sa base conjuguée sont présents à la fois. Quand un acide et sa base conjuguée sont présents ensemble, la solution est tamponnée ; un ajout d'acide ou de base vont changer les proportions de l'acide et de la base conjuguée sans affecter fortement le pH (repor-tez-vous à la partie de la courbe étiquetée « région tamponnée »). Notez que cette région se situe dans une bande de pH étroite. À un pH très élevé, seule la forme basique est présente et le pH change significativement lors d'un ajout d'acide ou de base. En conséquence, c'est seulement lorsque les deux corps sont présents que la solution est un tampon effectif.

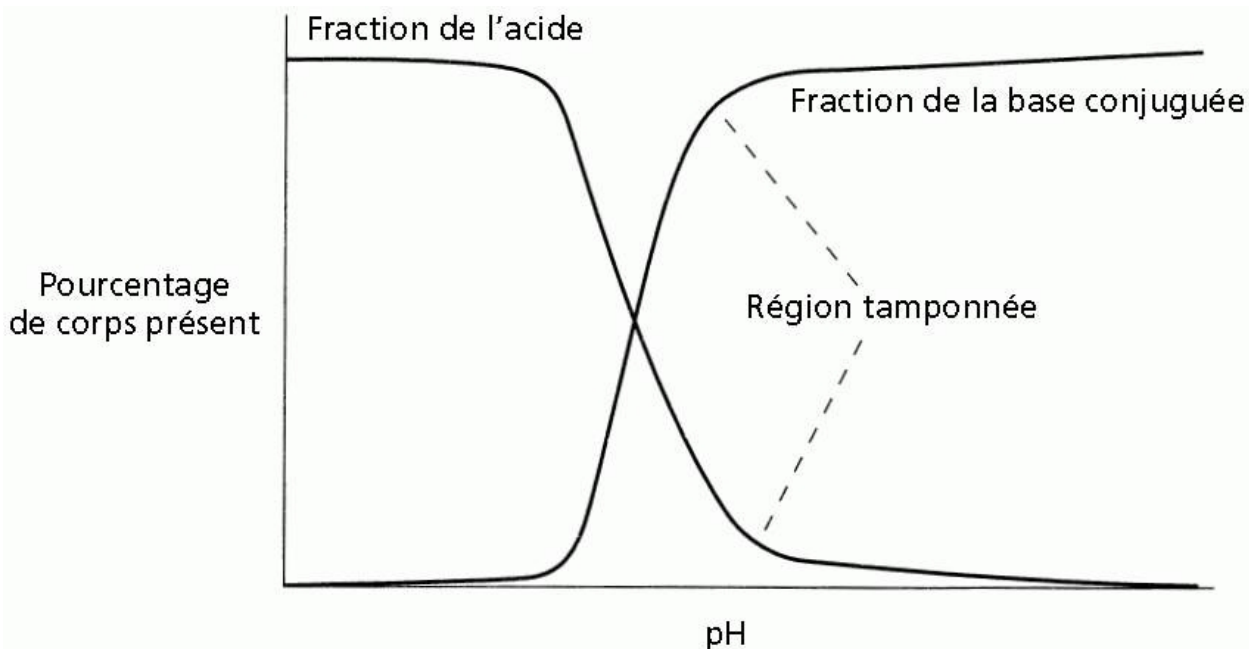


Figure 9-1. Graphique montrant la stabilité du pH dans la région tamponnée. Notez que la région tampon existe quand l'acide et sa base conjuguée sont tous deux présents.

L'exemple 9-1 montre ce qui se passe dans les systèmes tampons.

Exemple 9-1 : Un tampon courant est constitué d'acide acétique et de sa base conjuguée,

l'acétate de sodium. Quels équilibres appropriés entrent en jeu lorsqu'un acide ou une base est ajoutée ?

Acide ajouté : $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$

Base ajoutée : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

L'équation d'Henderson-Hasselbach est utilisée pour calculer le pH d'un tampon en utilisant les concentrations stœchiométriques de l'acide faible et de la base conjuguée. Cette équation est un simple réarrangement de l'expression du pK_a .

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}$$

Équation d'Henderson-Hasselbach :

L'exemple 9-2 montre comment utiliser l'équation d'Henderson-Hasselbach.

Exemple 9-2 : Quel est le pH d'un tampon formé de 0,1 M d'acide acétique et de 0,1 M d'acétate de sodium, le pK

Solution : En utilisant l'équation d'Henderson-Hasselbach :

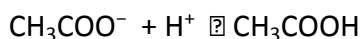
Cet exemple montre que chaque fois que les concentrations de l'acide et de la base conjuguée sont égales, $\text{pH} = \text{pK}_a$.

L'équation d'Henderson-Hasselbach peut aussi être utilisée pour calculer le pH d'une solution tampon à laquelle un acide ou une base a été ajoutée. Simplement, utilisez un tableau d'inventaire pour déterminer les valeurs à introduire (*exemple 9-3*).

Exemple 9-3 : Quel est le pH de 100 ml d'un tampon constitué de 0,1 M d'acide acétique et de 0,1 M d'acétate de sodium après que l'on ait ajouté 20 ml de 0,1 M d'HCl ?

Solution :

1. Écrivez l'équation :



2. Calculez les moles de chaque corps initialement :

$$\text{CH}_3\text{COO}^- = 0,1 \text{ L} \times 0,1 \text{ M} = 0,01 \text{ mol}$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} = 0,1 \text{ L} \times 0,1 \text{ M} = 0,01 \text{ mol}$$

$$\text{HCl (H}^+) = 0,02 \text{ L} \times 0,1 \text{ M} = 0,002 \text{ mol}$$

3. Établissez un tableau d'inventaire :

Quantité	CH_3COO^-	+ H^+	$\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$
[Initiale]	0,01 mol	0,002	0,01 mol

		mol	
[Changement]	- 0,002 mol	?	+ 0,002 mol
[Finale]	0,008 mol	?	0,012 mol

4. Résolvez pour le pH en utilisant l'équation d'Henderson-Hasselbach :

Note : N'oubliez pas que vous pouvez utiliser les moles au lieu des unités de concentration dans le calcul parce que les unités sont éliminées dans les divisions. Notez également que le pH de la solution a très peu varié après l'ajout d'acide - d'où l'importance des tampons !

Le pouvoir tampon d'une solution est la quantité d'acide ou de base qui peut être ajoutée avant qu'il ne se produise un changement brutal du pH. Les solutions ayant de grandes quantités présentes d'acide et de sa base conjuguée auront un plus grand pouvoir tampon. La région tampon, sur la courbe de titration, est la région dans laquelle le pH ne change pas brutalement lors de l'ajout d'acide ou de base (voir les courbes de titration au chapitre 8). La région tampon se situe habituellement 1 unité de pH au-dessus et au-dessous de pK.

Les tampons sont utilisés pour réguler le pH des réactions chimiques et physiologiques. Dans une réaction sous le contrôle d'un tampon, la concentration d'H⁺ ne change pas beaucoup aussi longtemps que le pouvoir tampon n'est pas dépassé. L'activité de nombreuses enzymes dépend beaucoup du pH et de nombreux systèmes biochimiques possèdent des systèmes tampon pour réguler l'activité enzymatique.

Retour au début

II. L'EFFET DES TAMPONS SUR LES COURBES DE TITRATION

Les tampons ont un effet notable sur la forme d'une courbe de titration. Dans le chapitre 8, deux courbes de titration ont été comparées : l'une concernait un acide fort titré avec une base forte et l'autre, un acide faible titré avec une base forte. Pour comprendre ce qui se passe au niveau moléculaire, considérons la titration d'un acide faible avec une base forte. Ce type de titration fait intervenir un système tampon.

Lorsqu'une base est ajoutée à un acide faible, une certaine quantité du sel de la base conjuguée se forme. À mesure que l'on ajoute plus de base, elle continue à réagir avec l'acide faible plutôt qu'avec l'H⁺ en solution et le pH ne change que lentement durant la partie initiale de la titration. La *figure 9-2* présente la courbe de titration pour la titration de 50 ml de 0,10 M de CH₃COOH par 0,10 M de NaOH.

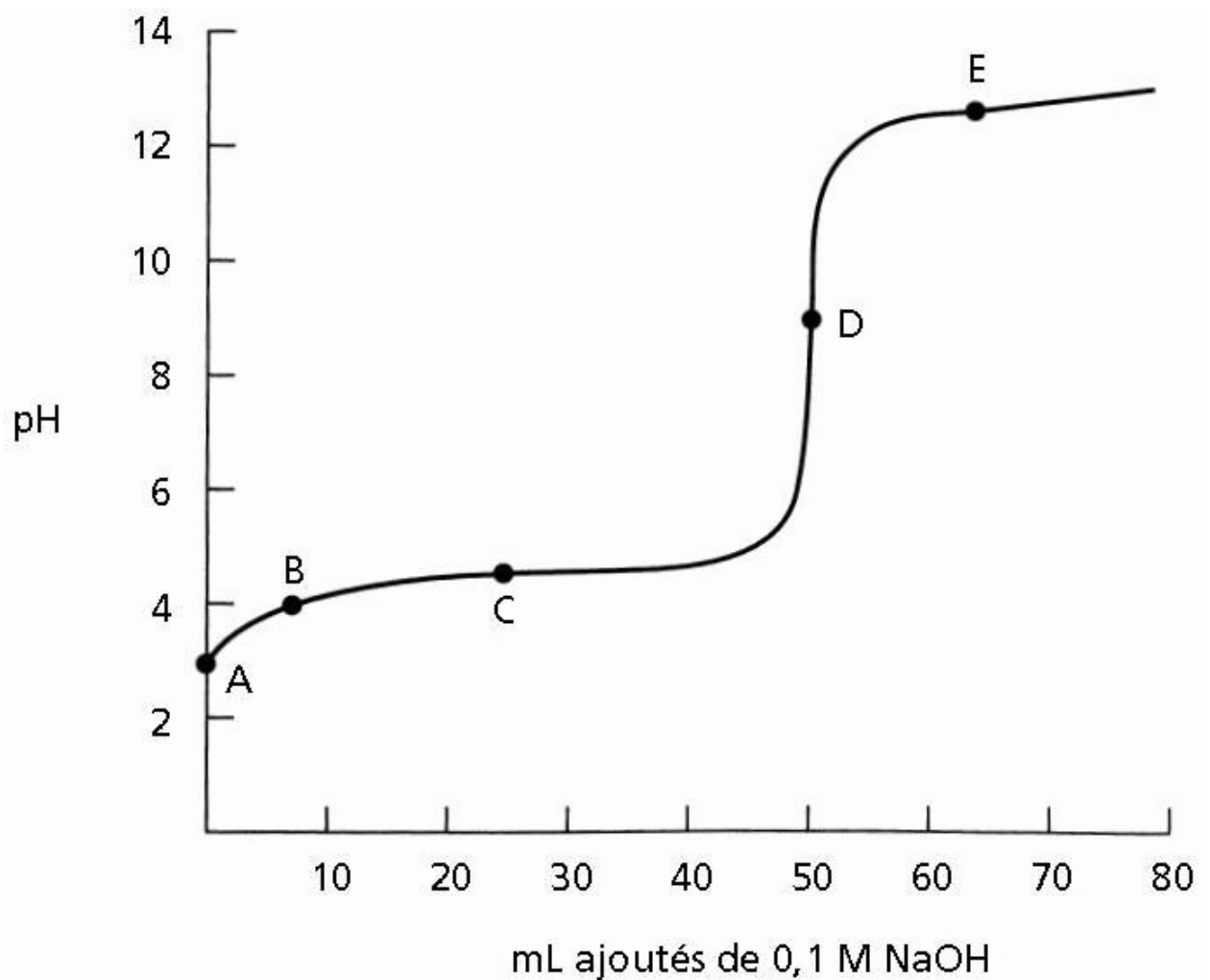


Figure 9-2. La titration d'un acide faible (acide acétique) par une base forte (hydroxyde de sodium).

Les concentrations des corps en solution à n'importe quel point de la courbe de titration peuvent être déterminées en choisissant l'équation d'équilibre adéquate et en utilisant soit K_a et K_b , soit l'équation de Henderson-Hasselbach. Les exemples qui suivent utilisent la courbe de titration présentée dans la *figure 9-2* et montrent le calcul du pH aux points A à E. Notez que la courbe ne montre qu'une approximation de la position de chaque point. Le calcul de la valeur du pH pour chaque point est le moyen le plus précis. Plutôt que de vous concentrer sur le détail des calculs, assurez-vous que vous êtes capable d'arriver à obtenir le pH dans chacun de ces exemples.

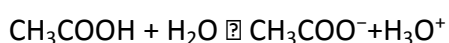
Au point A, dans l'exemple 9-4, seuls 50 ml de 0,1 M d'acide acétique sont présents.

Exemple 9-4 : Calculez le pH au point A de la courbe.

$$(K_a = 1,74 \times 10^{-5} \text{ M})$$

Solution :

1. Écrivez l'équation :



2. Etablissez un tableau d'inventaire :

	CH_3COOH	$+ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	CH_3COO^-	$+ \text{H}_3\text{O}^+$
[Etat initial]	0,1 M		0	0
[Changement]	-X		+X	+X
[Équilibre]	0,1 M-X		X	X

3. Remplacez par les valeurs dans l'expression de K_a , en supposant que $0,1 - X = 0,1$

$$K_a = X^2/0,1 = 1,74 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$X = 1,32 \times 10^{-3} \text{ M} = [\text{H}^+] \text{ pH} = -\log[\text{H}^+] = 2,88$$

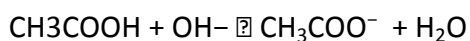
Au point B, dans l'exemple 9-5, notez qu'un système tampon est maintenant présent puisque de l'acide acétique et de l'acétate sont en solution (acide faible et base conjuguée ou sel).

Exemple 9-5 : Trouvez le pH au

Utilisez l'équation d'Henderson-Hasselbach.

Solution :

1. Écrivez la réaction



2. Comme le volume n'est plus de 50 ml, les concentrations ont changé. Calculez les moles de chaque corps :

$$\text{CH}_3\text{COOH} = 0,05 \text{ L} \times 0,1 \text{ M} = 0,005 \text{ mol}$$

$$\text{NaOH} = 0,01 \text{ L} \times 0,1 \text{ M} = 0,001 \text{ mol}$$

3. Etablissez un tableau d'inventaire :

	CH_3COOH	$+ \text{NaOH}$	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	H_2O
[Initiale]	0,005 mol	0,001 mol		0	
[Changement]	-0,001	-0,001		0,001	
[Équilibre]	0,004	0		0,001	

4. Introduire les valeurs dans l'équation d'Henderson-Hasselbach :

Au point C, dans l'exemple 9-6, la concentration de l'acétate est égale à celle de l'acide acétique. En se reportant à l'exemple 9-2, cela signifie que $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Exemple 9-6 : Trouvez le pH au

Solution :

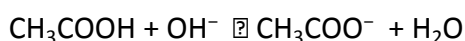
Le point est simplement le point de demi-équivalence (ou de « mi-distance » ou « d'inflexion ») et $\text{pH} = \text{pK}_a = 4,76$.

Le point D, dans l'exemple 9-7, est le point final de la titration. Tout l'acide acétique a été converti en acétate et il n'a cependant pas été ajouté d'hydroxyde de sodium supplémentaire.

Exemple 9-7 : Calculez le pH au

Solution :

1. Écrivez la réaction :



2. Comme le volume n'est plus de 50 ml et que les concentrations ont changé, calculez les moles de chaque corps :

$$\text{CH}_3\text{COOH} = 0,05 \text{ L} \times 0,1 \text{ M} = 0,005 \text{ mol}$$

$$\text{NaOH} = 0,05 \text{ L} \times 0,1 \text{ M} = 0,005 \text{ mol}$$

Ils vont réagir complètement pour former 0,005 moles d'acétate. Donc, la concentration = $0,005 \text{ mol} / 0,1 \text{ L} = 0,05 \text{ M}$.

3. Établissez un tableau d'inventaire :

	CH_3COO^-	$+ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	CH_3COOH	$+ \text{OH}^-$
[Etat initial]	0,05 M		0	0
[Changement]	-X		+X	+X
[Équilibre]	0,05-X		X	X

4. Remplacez par les valeurs dans l'expression de K_b . Rappelez-vous que K_b peut se calculer à partir de K_a puisque $K_a K_b = K_w$. ($K_b = 5,75 \times 10^{-10}$)

$$K_b = X^2 / 0,05 = 5,75 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$X = 5,36 \times 10^{-6} \text{ M} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 5,27$$

$$\text{pH} = 14,00 - 5,27 = 8,73$$

Au point E, dans l'exemple 9-8, tout ajout d'hydroxyde de sodium continue à élever le pH du système parce que le pouvoir tampon a été dépassé.

Exemple 9-8 : Trouvez le pH au

Solution :

À ce point, NaOH en excès dépasse de beaucoup la contribution venant de l'acétate. Donc, la concentration de OH^- est égale à la concentration de NaOH. Notez qu'environ 10 ml de NaOH ont été ajoutés entre les points D et E.

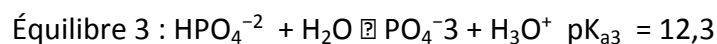
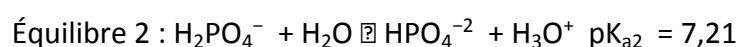
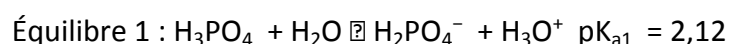
$$M \text{ OH}^- = (\text{moles OH}^- \text{ en excès}) / \text{volume total} = (0,1 \text{ M} \times 0,01 \text{ L}) / 0,110 \text{ L} = 0,0091 \text{ M}$$

$$\text{pOH} \approx 2,04$$

$$\text{pH} \approx 14 - 2 \approx 12$$

L'acide acétique possède seulement un proton. En examinant sa courbe de titration, on remarque qu'il a une région tampon autour de son point de mi-distance — ou d'inflexion — (où $\text{pH} = \text{pK}_a$). Il est important de noter que cette région tampon se situe uniquement entre environ 1 unité de pH en dessus et en dessous du point de mi-distance. Pour l'acide acétique, ce pH est de 4,76, donc un système tampon d'acide acétique sera utile pour tamponner une solution dans une bande de pH entre 3,76 et 5,76.

Quand on a besoin d'une bande de pH différente, on doit choisir un système tampon différent. Le système tampon phosphate est utile car c'est un acide triprotonique qui a, par conséquence, trois régions tampon. Les trois équilibres suivants se manifestent au cours de la titration de l'acide phosphorique :



Les trois valeurs de pK_a sont 2,12 ; 7,21 et 12,3, ce qui signifie que l'acide phosphorique peut tamponner dans les bandes d'unités de pH de 1,12 à 3,12, de 6,21 à 8,21 et de 11,3 à 13,3. Cette plage incroyable de régions tampon est la raison principale qui explique que l'acide phosphorique soit un système tampon si communément utilisé. La courbe de titration de l'acide phosphorique est présentée sur la figure 9-3. Il est fondamental de comprendre cette courbe.

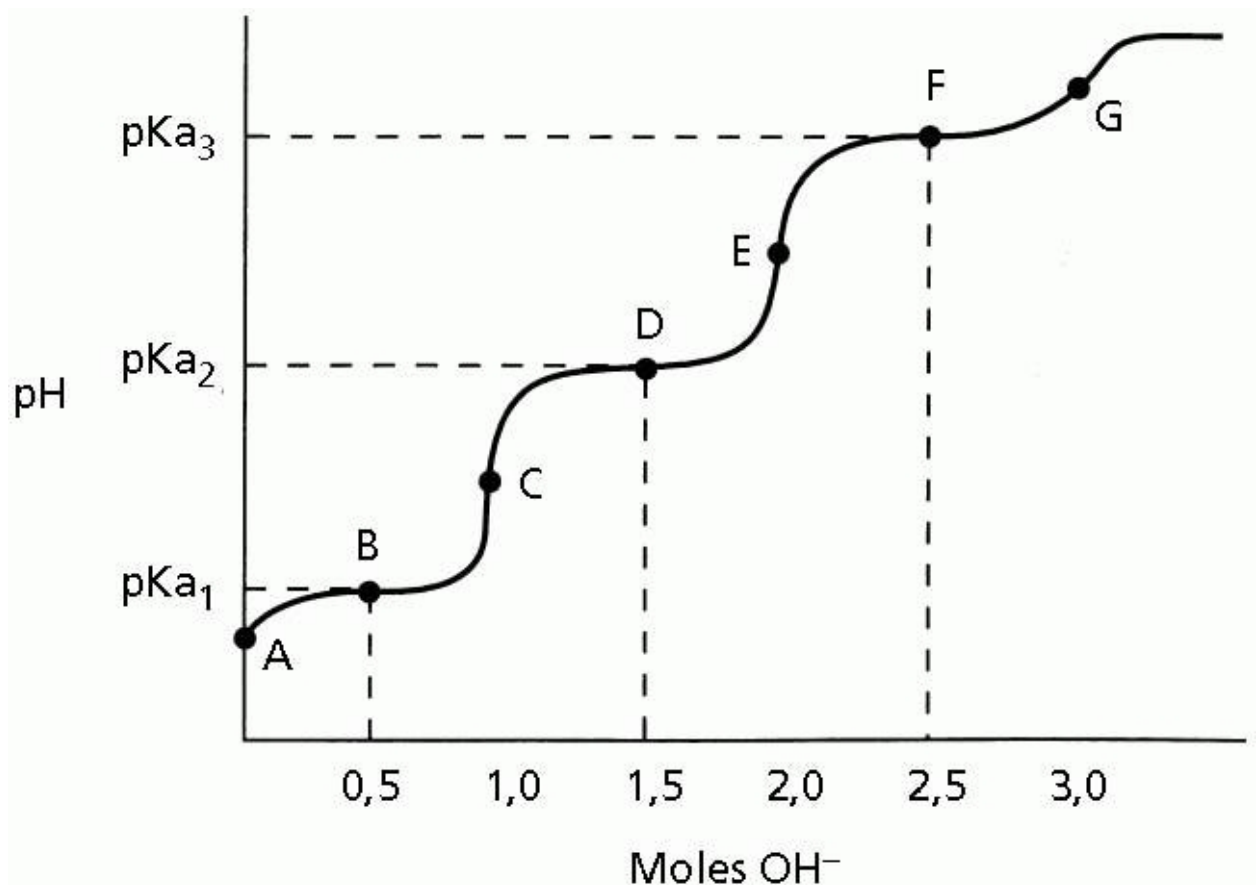


Figure 9-3. La courbe de titration de l'acide phosphorique. Notez que l'acide phosphorique est un acide triprotonique.

Les points de A à G sont comme suit:

A : La seule forme d'acide présente est H_3PO_4 ;

B : Point médian de l'équilibre 1. Les concentrations de H_3PO_4 et de H_2PO_4^- sont égales, donc $\text{pH} = \text{pK}_{a1} = 2,12$;

C : Point final de l'équilibre 1. La seule forme d'acide phosphorique présente est H_2PO_4^- ;

D : Point médian de l'équilibre 2. Les concentrations de H_2PO_4^- et de HPO_4^{2-} sont égales. Donc, $\text{pH} = \text{pK}_{a2} = 7,21$;

E : Point final de l'équilibre 2. La seule forme d'acide phosphorique présente est HPO_4^{2-} ;

F : Point médian de l'équilibre 3. Les concentrations de HPO_4^{2-} et de PO_4^{3-} sont égales. Donc, $\text{pH} = \text{pK}_{a3} = 12,3$;

G : Point final de l'équilibre 3. La seule forme d'acide phosphorique présente est PO_4^{3-} .

[Retour au début](#)

10 La thermochimie

NA

La thermochimie est une branche de la thermodynamique. Ce chapitre propose une étude des concepts thermodynamiques qui sont classiquement enseignés dans les cours de chimie générale.

I. LES PRINCIPAUX CONCEPTS ET DÉFINITIONS :

Les trois types de systèmes thermodynamiques sont les suivants:

Ouvert : échange libre de l'énergie et de la matière.

Fermé : échange libre de l'énergie uniquement.

Isolé : pas d'échange d'énergie ni de matière.

Une fonction d'état est une fonction qui est indépendante du « chemin suivi ». L'état d'un système est décrit par ses paramètres physiques, ce qui inclut la composition chimique. Les fonctions suivantes sont des fonctions d'état : P = pression, V = volume, T = température, E ou U = énergie interne, H = enthalpie, S = entropie et G = énergie libre.

Les fonctions « non d'état » sont celles qui dépendent du « chemin suivi ». Un bon exemple de fonction « non d'état » est le travail. Considérez le travail effectué pour remplir un seau de sable. Le point de départ du processus serait un seau vide et le point final serait un seau plein. Que se passerait-il si, à la moitié du remplissage, le seau se renversait et que vous deviez recommencer à le remplir ? Comme vous pouvez l'imaginer, cela demanderait plus de travail si un nouveau remplissage était nécessaire. Donc, le travail dépend du chemin suivi entre le seau vide et le seau plein.

Un autre concept important à connaître est la loi de conservation de l'énergie. Durant n'importe quel processus, l'énergie n'est ni créée ni détruite. Cette loi vous permet de calculer de nombreuses quantités que vous ne pourriez déterminer autrement.

Retour au début

II. LES RÉACTIONS ENDOTHERMIQUES ET EXOTHERMIQUES

A. L'enthalpie et la chaleur standard des réactions

Enthalpie signifie contenu de chaleur. La variation de l'énergie chaleur d'un système chimique maintenu à pression constante est une variation d'enthalpie (ΔH). Le ΔH d'un système est égal à la différence entre les enthalpies initiale et finale du système :

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

H_2 = enthalpie finale du système

H_1 = enthalpie initiale du système

L'enthalpie d'un système est une fonction d'état qui dépend seulement de l'enthalpie de l'état initial et de l'état final. Le calcul de la chaleur d'une réaction (ΔH_{rxn}) [rxn = réaction] donne la chaleur d'une réaction unitaire. La quantité de chaleur produite doit être déterminée en

utilisant la stœchiométrie correcte.

Il existe plusieurs sortes de variations d'enthalpie. L'enthalpie standard de formation (ΔH_f°) se manifeste quand 1 mole d'une substance, dans son état le plus stable à 298 K, est formée à partir de ses éléments constituants se trouvant dans leur état le plus commun à 298 K. L'enthalpie standard de réaction (ΔH_r°) est la différence entre les enthalpies standard de formation des produits moins celles des réactifs de la réaction.

Une réaction qui produit de la chaleur est dite exothermique, alors qu'une réaction qui consomme de la chaleur est dite endothermique. Donc, la chaleur est un produit dans une réaction exothermique et un réactif dans une réaction endothermique. Dans la situation du laboratoire, comment savoir si une réaction produit ou consomme de la chaleur ? Essayez de toucher le tube à essai qui contient la réaction en cours. ; si le tube à essai est chaud, la réaction produit probablement de la chaleur ; s'il est froid, la réaction consomme probablement de la chaleur. L'*exemple 10-1* présente deux problèmes qui peuvent être résolus en utilisant les principes de la stœchiométrie. Faites bien attention aux banales erreurs mathématiques !

Exemple 10-1 : La réaction hypothétique $2A + 3B = 4C + 1D$ produit 15 kcal par réaction unitaire.

a. Si 20 mol de A avaient réagi, quelle serait la chaleur maximum dégagée en supposant que B est disponible en excès ?

Solution : Chaleur = (20 mol A)(1 réaction unitaire/2 mol A)(15 kcal/unité rxn) = 150 kcal

b. Combien de moles de C sont-elles produites si la réaction fournit 315 kcal de chaleur ?

Solution : Moles C = (315 kcal)(1 réaction unitaire/15 kcal)(4 mol C/unité) = 84 moles

Conceptuellement, l'enthalpie représente l'énergie stockée dans les liaisons chimiques moins le travail effectué par la réaction chimique :

$$\Delta H = q - w$$

ΔH = variation d'enthalpie

q = chaleur absorbée par le système

Quand $q < 0$, de la chaleur est libérée. Quand $q > 0$, de la chaleur est absorbée.

w = travail

$w = - P_{\text{ext}}DV$ (dans un processus irréversible à P constante)

Quand $w > 0$, du travail est effectué sur le système. Quand $w < 0$, du travail est effectué par le système. Notez que ces énoncés se réfèrent à la définition du travail utilisée en chimie. Le travail peut être défini différemment dans vos livres de physique.

B. La loi de Hess de sommation de la chaleur

La loi de Hess dit que, dans le cas d'une réaction qui est le résultat d'un ensemble d'autres réactions, la variation d'enthalpie totale sera égale à la somme algébrique des variations d'enthalpie de ces autres réactions. Exprimée plus simplement, la loi de Hess dit que la

variation d'enthalpie totale est indépendante du nombre de réactions intermédiaires.

Il est important de comprendre que les chaleurs de formation peuvent être utilisées pour déterminer la chaleur de réaction.

Règles pour les calculs de la loi de Hess concernant les équations chimiques :

1. Si vous additionnez deux équations ayant une variation d'enthalpie de $\Delta H_{\text{rxn}}(1)$ et $\Delta H_{\text{rxn}}(2)$, alors, la variation d'enthalpie pour l'équation résultante est donnée par :

$$\Delta H_{\text{rxn}}(3) = \Delta H_{\text{rxn}}(1) + \Delta H_{\text{rxn}}(2)$$

2. Si vous renversez la direction de la réaction chimique, alors, la valeur de la variation d'enthalpie pour l'équation résultante est donnée par :

$$\Delta H_{\text{rxn}}(\text{réaction inverse}) = -\Delta H_{\text{rxn}}(\text{réaction directe})$$

3. Si vous multipliez une équation chimique de variation d'enthalpie de $\Delta H_{\text{rxn}}(1)$ par n , la variation d'enthalpie pour l'équation résultante est :

$$\Delta H_{\text{rxn}} = n \Delta H_{\text{rxn}}(1)$$

L'approche permettant d'utiliser la loi de Hess est présentée dans l'exemple 10-2 .

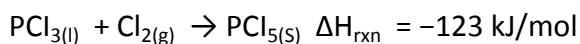
Exemple 10-2 : Quel est le ΔH_{rxn} pour l'équation suivante, considérant les données fournies sur ce ΔH_{rxn} ?

Solution :

Etape 1. Renversez le sens de l'équation(1) pour avoir PCl_3 du côté des réactifs :

Etape 2. Additionnez l'équation 2 et la nouvelle équation 3 :

Etape 3. Multipliez l'équation 4 par 1/2 pour obtenir l'équation recherchée



Retour au début

III. L'ÉNERGIE DE DISSOCIATION DE LIAISON / LA CHALEUR DE FORMATION

A. L'énergie de dissociation de liaison

Dans certaines réactions, il est possible de briser une liaison chimique unique, ce qui donne des atomes libres (ex. : une liaison covalente carbone-hydrogène peut être brisée et donner des atomes libres d'hydrogène et de carbone). L'énergie de dissociation de liaison est l'enthalpie par mole nécessaire pour briser un - et seulement un - type déterminé de liaison à l'intérieur d'une molécule. Considérons la molécule d'ammoniac (NH_3) qui contient trois liaisons N-H. La

rupture de la première liaison est associée à 435 kJ/mol d'énergie. La rupture de la deuxième liaison est associée à 377 kJ/mol d'énergie. La dernière liaison est rompue avec seulement 356 kJ/mol d'énergie. Des types de liaisons similaires dans la même molécule sont souvent associés à des énergies de dissociation de liaison différentes. Pour venir à bout de ce problème, le terme d'énergie de liaison a été défini. L'énergie de liaison est la quantité moyenne d'énergie requise pour rompre une mole de liaisons du même type dans une molécule.

Dans l'exemple de l'ammoniac, l'énergie de liaison peut être déterminée en additionnant les énergies de dissociation de liaison particulières pour chacune des trois liaisons N-H et en calculant leur moyenne : $(435 + 377 + 356)/3 = 389$ kJ/mol. Notez que les énergies de dissociation de liaison sont données pour la phase gazeuse, elles sont donc utilisées pour estimer ΔH pour les réactions en phase gazeuse.

L'énergie de liaison peut être utilisée pour estimer l'enthalpie standard d'une réaction (ΔH_r°) :

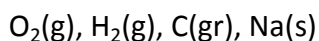
$$\Delta H_r^\circ = - (\sum \text{énergies de liaison des produits}) + (\sum \text{énergies de liaison des réactifs})$$

B. La chaleur de formation

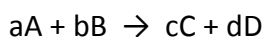
Il est possible de calculer le ΔH° d'une réaction à partir de la chaleur de formation : c'est la quantité de chaleur nécessaire pour former une mole d'un composé dans son état standard à partir de ses éléments dans leur état standard. Rappelez-vous qu'en thermodynamique, « standard » se réfère à $P = 1$ atm.

Par définition, la chaleur de formation d'un élément est zéro. *L'exemple 10-3* présente quelques éléments dans leur état standard.

Exemple 10-3 : Tous les éléments suivants sont dans leur état standard.



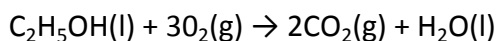
La chaleur de réaction (ΔH_{rxn}) est la somme des chaleurs de formation de chaque produit (multiplié par son coefficient stœchiométrique) moins la somme des chaleurs de réaction de chaque réactif (multiplié par son coefficient stœchiométrique). Cette quantité est égale à la chaleur dégagée ou absorbée, à température constante, dans une réaction donnée. Pour les besoins de l'exposé, nous considérerons que toutes les réactions se produisent à température et pression constantes. Pour la réaction :



$$\Delta H_{\text{rxn}} = [c(\Delta H_f^\circ \text{C}) + d(\Delta H_f^\circ \text{D})] - [a(\Delta H_f^\circ \text{A}) + b(\Delta H_f^\circ \text{B})]$$

L'exemple 10-4 montre comment utiliser les chaleurs de formation pour calculer le ΔH d'une réaction.

Exemple 10-4 : Utilisez les chaleurs de formation qui sont fournies pour calculer ΔH_{rxn} pour la réaction suivante :



$$\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2] = - 393,5 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}] = - 285,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f [\text{O}_2] = 0 \quad \Delta H_f [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = -277 \text{ kJ/mol}$$

Solution :

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \{2 \Delta H_f [\text{CO}_2] + 3 \Delta H_f [\text{H}_2\text{O}]\} - \{3 \Delta H_f [\text{O}_2] + \Delta H_f [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]\} = [(2 \text{ mol})(-393,5 \text{ kJ/mol}) + (3 \text{ mol})(-285,8 \text{ kJ/mol})] - [(1 \text{ mol})(-277 \text{ kJ/mol})] = -1367 \text{ kJ}$$

Retour au début

IV. LA CALORIMÉTRIE

La valeur de ΔH_{rxn} pour une réaction chimique peut être mesurée avec un calorimètre. Un exemple de calorimètre simple est donné par l'association d'un flacon de Dewar (bouteille thermos) et d'un thermomètre de haute précision. Il fonctionne sur le principe selon lequel l'énergie est conservée par le calorimètre et qu'aucune n'est perdue alentour.

Considérons une réaction exothermique se passant à l'intérieur d'un calorimètre dans lequel toute la chaleur dégagée par la réaction est égale à la chaleur absorbée par le calorimètre. En utilisant la loi de conservation de l'énergie :

$$q_{\text{rxn}} = - (q \text{ du calorimètre})$$

La capacité de chaleur est la quantité de chaleur requise pour élever la température d'un échantillon de 1 °C. L'équation suivante définit la capacité de chaleur à pression constante :

Comme à pression constante, $q_p = \Delta H_{\text{rxn}}$, vous pouvez écrire la capacité de chaleur sous la forme :

Si vous connaissez la capacité de chaleur du calorimètre et la variation de température, vous pouvez utiliser l'équation suivante pour calculer ΔH_{rxn} :

$$\Delta H_{\text{rxn}} = - C_p \Delta T$$

C_p = capacité de chaleur du calorimètre à pression constante

ΔT = variation de température

L'exemple 10-5 montre comment utiliser l'équation de $C_p \Delta T$ pour calculer ΔH .

Retour au début

V. L'ENTROPIE ET L'ÉNERGIE LIBRE

A. L'entropie

L'entropie peut être conçue comme une mesure du hasard et du désordre dans un système et tend à croître en fonction de l'état de la matière. À mesure que la température augmente, les particules, à l'intérieur d'une substance, bougent de plus en plus vigoureusement. Donc, l'entropie (caractère aléatoire, *randomness* en anglais) de toutes les substances pures augmente lorsque la température augmente.

Entropie relative : état gazeux > état liquide > état cristallin

Notez que l'entropie relative, ou caractère aléatoire, diminue si l'on passe d'un état gazeux à un état solide, parce qu'un gaz a l'état d'énergie le plus élevé (plus aléatoire) et qu'un état solide a l'état d'énergie le moins élevé (moins aléatoire, plus ordonné).

La variation d'entropie (ΔS) mesure l'augmentation ($\Delta S > 0$) ou la diminution ($\Delta S < 0$) du désordre dans un système qui subit un changement d'état. La valeur de ΔS pour une réaction donnée, se détermine en prenant la différence entre la somme des entropies absolues des produits, multipliées par leurs coefficients stœchiométriques, et la somme des entropies absolues des réactifs, multipliées par leurs coefficients stœchiométriques.

Dans un processus irréversible, l'entropie d'un système isolé augmente toujours, donc $\Delta S > 0$. Dans un processus réversible, cependant, l'entropie d'un système isolé est constante, donc $\Delta S = 0$.

L'entropie absolue d'un élément est une quantité définie. Le seul cas où l'entropie absolue soit égale à zéro est défini par la troisième loi de la thermodynamique : l'entropie de toute substance parfaitement ordonnée au zéro absolu (0 K) est égale à zéro.

B. L'énergie libre (G)

L'énergie libre de Gibbs (G), comme l'enthalpie, est une propriété intrinsèque d'une substance. L'énergie libre (G) relie l'enthalpie à l'entropie :

$$G = H - TS$$

Bien que cette relation définisse G, l'énergie libre ne peut pas être mesurée directement. Seules les variations de G sont significatives. Donc, il est important d'apprendre l'équation pour ΔG . La fonction d'énergie libre (ΔG) peut être conçue comme la quantité d'énergie disponible pour faire du travail utile.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (à température constante)}$$

Il est intéressant de noter que toutes les réactions chimiques spontanées sont déterminées par la tendance à réaliser un chaos moléculaire maximum (ΔS positif) avec un minimum d'énergie (ΔH négatif).

Comme c'est une fonction d'état, il existe plusieurs manières de calculer ΔG pour une réaction chimique donnée. L'une d'elles est d'utiliser $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Prenez garde aux unités parce que ΔH et ΔS ont, typiquement, des unités différentes. Une autre manière est d'utiliser les énergies libres de formation. Ce processus est exactement analogue à celui permettant de trouver ΔH à partir des enthalpies de formation. Une troisième possibilité est d'utiliser le concept de l'équilibre thermodynamique développé plus bas.

Les équations qui suivent vous permettent de calculer ΔG pour une réaction, aussi bien à l'équilibre que non équilibrée, avec une forme de l'équation exprimée soit en logarithme naturel, soit en logarithme décimal. Pour les réactions chimiques :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \text{ ou } \Delta G = \Delta G^\circ + 2,3RT \log Q$$

(Notez que les équations sont essentiellement les mêmes.)

Rappelez-vous que Q est le quotient de réaction qui vous permet d'utiliser des valeurs non à

l'équilibre dans une expression de type réaction d'équilibre.

À l'équilibre, $\Delta G = 0$ et $Q = K_{eq}$; donc :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \text{ ou } \Delta G^\circ = -2,3 RT \log K_{eq}.$$

(Notez que les équations sont essentiellement les mêmes.)

Rappelez-vous qu'à l'équilibre, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$. Donc, l'équilibre peut être considéré comme le point d'un système ayant le minimum d'énergie et le maximum de chaos moléculaire. La grandeur de la constante d'équilibre est déterminée par ces forces directrices.

C. Les réactions spontanées et le ΔG

Les critères de la spontanéité (des réactions) sont les suivants :

1. Quand $\Delta G < 0$, la réaction directe est spontanée.
2. Quand $\Delta G = 0$, la réaction est à l'équilibre.
3. Quand $\Delta G > 0$, la réaction est non spontanée dans le sens direct mais spontanée dans le sens inverse.

Si l'on vous donne les grandeurs respectives de ΔH , ΔS et ΔG , il doit être possible de prédire la spontanéité de la réaction chimique. Le *tableau 10-1* vous présente quelques combinaisons (dérivées de l'examen de l'équation de ΔG et de l'évaluation des signes et des grandeurs des termes ΔH et ΔS) qui vous permettent de prédire la spontanéité.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔH	ΔS	ΔG
-	+	-(spontanée)
+	-	+(non spontanée)
-	-	\pm (peut être +, -, ou 0)*
+	+	\pm (peut être +, -, ou 0)**

ΔG varie selon les grandeurs réelles de ΔH et $T\Delta S$.

[Retour au début](#)

11 La cinétique chimique

NA

La cinétique chimique est l'étude de la vitesse des réactions et du mécanisme des réactions. Une vitesse (*rate*, en anglais) de réaction est la vitesse (*velocity*, en anglais) à laquelle des réactifs sont consommés et des produits sont formés. Un mécanisme de réaction est le chemin par lequel les réactifs forment les produits. La thermodynamique, étudiée au chapitre 10, vous permet de décider si, oui ou non, une réaction chimique est favorable mais elle ne peut pas vous dire à quelle vitesse les réactions peuvent se produire. Une réaction peut avoir un ΔG favorable (négatif) et, cependant, se dérouler lentement. La cinétique chimique vous permet de déterminer à quelle vitesse une réaction se déroule.

I. LA VITESSE DE RÉACTION

A. Les principes

Une vitesse de réaction est la vitesse moyenne à laquelle un produit est formé ou un réactif est consommé (on a choisi la valeur absolue afin que la quantité soit positive) :

Pour toute réaction dont les coefficients stœchiométriques sont différents de 1, la vitesse de variation de la formation de produits ou de la consommation de réactifs doit être divisée par le coefficient stœchiométrique. Cette procédure donne l'assurance que la même vitesse est obtenue quel que soit le participant de la réaction qui est dirigé. *L'exemple 11-1* montre la formule de la vitesse pour une réaction possédant plusieurs coefficients de réactifs et de produits.

Exemple 11-1 : 2 H

B. La vitesse de réaction dépend de la concentration des réactifs

1. La loi de vitesse

Dans la réaction générale, $aA + bB = cC + dD$, la vitesse de réaction peut être décrite par la loi de vitesse suivante, ou équation générale de vitesse :

$$\text{vitesse} = k_f [A]^x [B]^y$$

Notez que la vitesse de réaction dépend de :

- la concentration des molécules réactives (A et B, dans le cas présent) élevée à une certaine puissance (x et y, respectivement, qui sont déterminés expérimentalement);
- la constante de vitesse de la réaction directe (k_f). La constante de vitesse est caractéristique d'une réaction donnée mais varie avec la température. Les unités de k varient aussi avec l'ordre de la réaction.

2. La constante de vitesse

La constante de vitesse de réaction (k) est définie quantitativement en utilisant la formule d'Arrhénius :

$$K = Ae^{-E_a/RT}$$

(A est la constante d'Arrhénius pour une réaction donnée et E_a est l'énergie d'activation)

3. L'ordre (exposant, puissance) de la réaction

L'ordre (exposant) des réactifs, dans la réaction, peut être déterminé expérimentalement ou il peut être déduit du mécanisme, si ce dernier est connu. Dans la précédente formule de la vitesse, les ordres sont représentés par les variables x et y . Donc, la réaction est dite d'ordre x par rapport à A et d'ordre y par rapport à B. Quand le processus est élémentaire (une réaction élémentaire se déroule en une seule étape), l'ordre du réactif est simplement son coefficient stœchiométrique.

L'ordre (exposant) total de la réaction chimique est défini comme la somme des ordres de chaque réactif, $x + y$. Quand la réaction est d'ordre 1, $x + y = 1$. Quand la réaction est d'ordre 2, $x + y = 2$.

Les ordres des réactions peuvent être déterminés expérimentalement en utilisant la méthode des vitesses initiales. La vitesse initiale d'une réaction est mesurée alors que l'on fait varier une concentration en maintenant constantes les concentrations des autres réactifs. Ces questions sont courantes aux examens de chimie générale.

Le *tableau 11-1* résume les variations de la vitesse en fonction de la concentration. L'ordre est déterminé par la formule (proportion de la concentration)^x = (proportion des vitesses) dans laquelle x est l'ordre (exposant), dans la réaction, du réactif dont on fait varier la concentration.

Variation de concentration	Vitesse	Ordre (exposant)
2x	Pas de variation	($2^0 = 1$)
2x	2x	($2^1 = 2$)
2x	4x	($2^2 = 4$)
2x	8x	($2^3 = 8$)

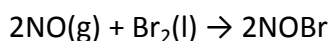
Dans *l'exemple 11-2*, une réaction a été réalisée et la concentration des réactifs a été mesurée. La vitesse de la formation de produits a ainsi été obtenue. Essayez de déterminer l'ordre (exposant) global par rapport à chaque réactif.

Retour au début

II. LES MÉCANISMES DES RÉACTIONS ET L'ÉTAPE DÉTERMINANT LA VITESSE

Un mécanisme est constitué d'une série de réactions élémentaires. Si une étape d'un mécanisme de réaction est plus lente que toutes les autres, c'est cette étape qui commande la vitesse de réaction de l'ensemble (l'étape déterminant la vitesse).

Exemple 11-2 : Les données de vitesses initiales suivantes ont été obtenues pour la réaction :



Trouvez l'ordre de la réaction par rapport à NO, Br₂ et celui de l'ensemble de la réaction :

Expérience	[NO] ₀ (M)	[Br ₂] ₀ (M)	(vitesse) ₀ (M/min)
1	0,50	0,50	$0,65 \times 10^{-3}$
2	1,00	0,50	$2,60 \times 10^{-3}$
3	0,50	1,00	$1,30 \times 10^{-3}$

Solution :

En comparant les expériences 1 et 2, on constate que lorsque la concentration de NO a été doublée, la vitesse a quadruplé. Comme la concentration de Br₂ a été maintenue constante, NO doit être d'ordre 2 ($2^2 = 4$).

En comparant les expériences 1 et 3, lorsque la concentration de Br₂ a été doublée, avec NO à concentration constante, la vitesse a doublé. Donc, Br₂ doit être d'ordre 1 ($2^1 = 2$).

La loi de la vitesse pour cette équation est donc :

$$\text{Vitesse} = k[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]^1$$

L'ordre d'ensemble de la réaction est 3 ($2 + 1$).

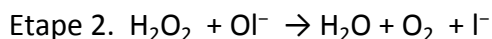
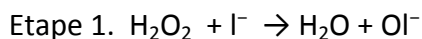
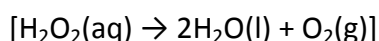
L'ordre par rapport à NO est 2 et par rapport à Br₂ est 1.

Plusieurs théories existent, concernant la façon dont les réactions se déroulent. La théorie des collisions dit que, lorsqu'une particule A entre en collision avec une particule B, une énergie cinétique suffisante doit être disponible pour permettre le réarrangement de liaisons afin de former les produits. Une collision réussie n'a lieu que lorsque les particules sont dans l'orientation appropriée et qu'elles ont une énergie cinétique suffisante pour vaincre les liaisons qui lient les réactifs (A, ou B). La théorie de l'état de transition utilise à la fois les concepts de la théorie des ondes et des collisions pour expliquer les vitesses de réaction. On pense que la collision entre deux particules, A et B, se déroule en plusieurs étapes. D'abord, les liaisons, à l'intérieur de A et B, s'affaiblissent quand les particules s'approchent l'une de l'autre. Ensuite, un complexe activé ou état de transition (un état intermédiaire qui a une durée de vie courte) se forme. Finalement, la rupture du complexe activé ou état de transition se produit et un produit est formé.

L'ordre (exposant) de la loi de vitesse est le même que l'ordre de l'étape déterminant la vitesse. Considérons le sablier comme analogie. Le sable ne peut s'écouler par le fond qu'à la vitesse même à laquelle il peut franchir le rétrécissement. Par contre, certaines réactions très complexes n'ont pas d'étape déterminant la vitesse unique et la vitesse de réaction dépend du mécanisme global (*exemple 11-3*).

Exemple 11-3 : Le mécanisme suivant a été proposé pour la réaction du peroxyde d'hydrogène

en présence de l'ion iodure donnant de l'eau et de l'oxygène :



Si l'étape 1 est l'étape limitant la vitesse, quelle est la loi de vitesse ?

Solution :

La loi de vitesse doit inclure chacun des réactifs de l'étape limitant la vitesse, élevés à la puissance de leur coefficient stœchiométrique.

$$\text{Vitesse} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

Retour au début

III. L'INTERPRÉTATION DES PROFILS ÉNERGÉTIQUES

A. Quelques éléments de base

Il est important de connaître plusieurs concepts et définitions fondamentaux. L'énergie d'activation (E_a) d'une réaction est le minimum d'énergie nécessaire pour démarrer la réaction. Aussi bien les réactions directes que les réactions inverses ont des énergies d'activation qui, typiquement, sont différentes parce que, soit la réaction directe, soit la réaction inverse est favorisée. La variation globale d'énergie de la réaction est l'énergie d'activation de la réaction directe moins l'énergie d'activation de la réaction inverse. Numériquement, cette valeur est voisine de ΔH .

Conceptuellement, l'énergie d'activation est la quantité d'énergie nécessaire pour rompre les anciennes liaisons et en créer de nouvelles au cours de la réaction. Quand deux molécules entrent en collision, elles doivent posséder une quantité d'énergie suffisante pour affaiblir les liaisons et former un complexe activé. Le complexe activé peut ensuite se briser et former un produit ou il peut aller en sens inverse et reformer les réactifs. Quand de nouvelles liaisons se créent, de la chaleur peut être libérée (réaction exothermique). Quand les nouvelles liaisons sont plus faibles que les anciennes, le système absorbe de l'énergie et la réaction est endothermique.

Le schéma de l'énergie de la *figure 11-1* montre la transformation d'un réactif A en un produit B. Un complexe activé ou état de transition est représenté (AB^*) et c'est une structure de haute énergie formée sur le chemin de la réaction. Notez qu'il est représenté graphiquement sur un point élevé de la courbe de l'énergie de réaction. Les énergies d'activation de la réaction directe et de la réaction inverse sont également toutes deux représentées.

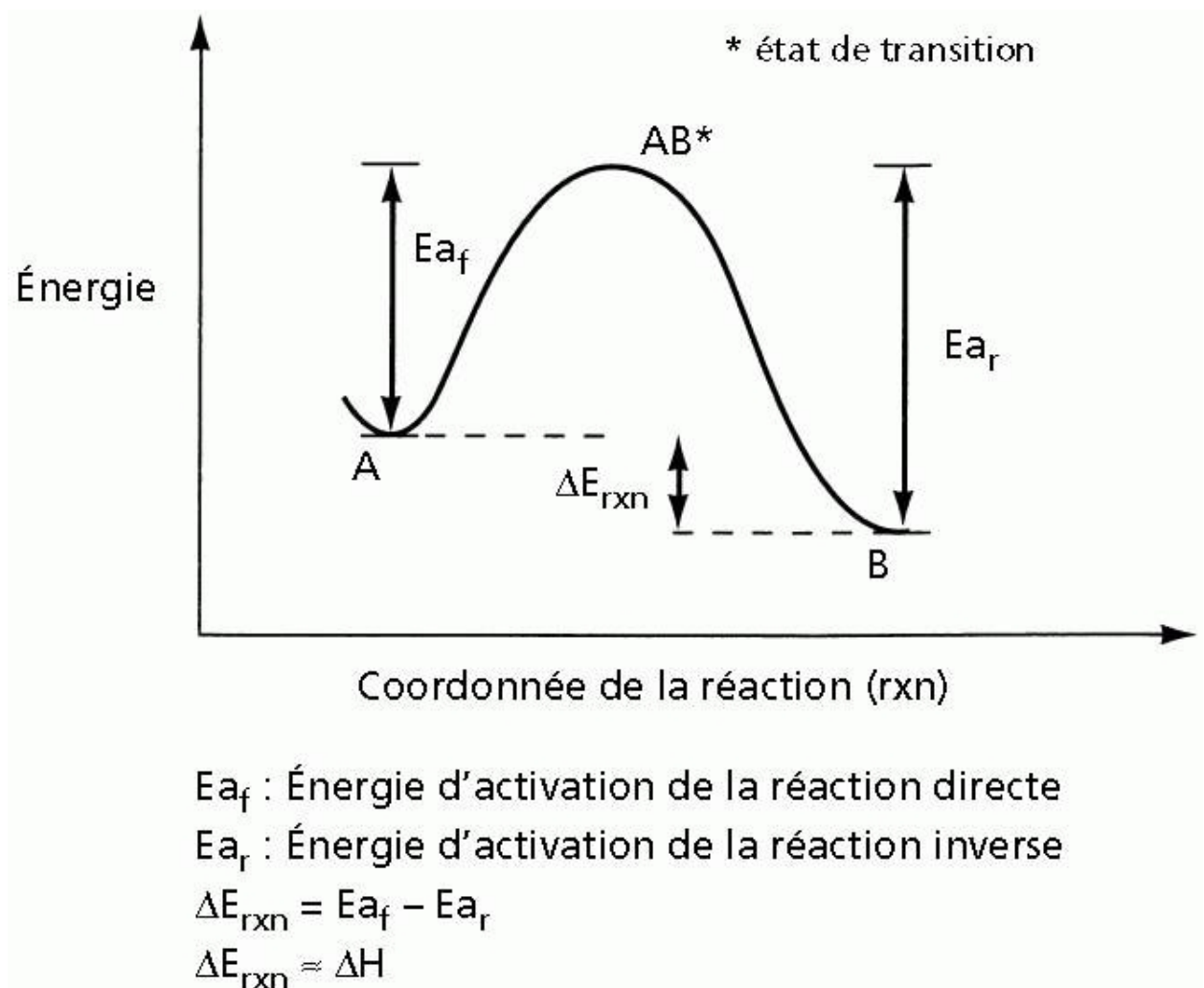


Figure 11-1. Le diagramme de l'énergie de réaction

B. Le profil énergétique (courbe avec l'énergie d'activation et le ΔH)

La *figure 11-1* montre comment l'énergie d'une réaction varie à mesure que la réaction progresse. Les quantités significatives ont été notées ; il est important de comprendre ce schéma.

Dans le schéma, la réaction $A \rightarrow B$ est représentée. La vitesse à laquelle A peut être transformé en B dépend de combien d'énergie est requise pour créer la structure d'énergie la plus haute sur le chemin de la réaction (le long de la coordonnée de réaction). Dans le cas de cette réaction, la structure d'énergie la plus haute est le complexe d'état de transition AB^* . Notez que le réactif (A) était une structure de plus haute énergie que le produit (B). Cela signifie que de l'énergie est libérée par la réaction allant de A vers B. La différence d'énergie entre A et B est une bonne approximation de ΔH .

[Retour au début](#)

IV. LE CONTRÔLE CINÉTIQUE DES RÉACTIONS COMPARÉE À LEUR CONTRÔLE THERMODYNAMIQUE

Dans de nombreuses réactions, il est possible que se forme plus d'un produit. Dans certains cas, la répartition des produits peut être fortement influencée par les conditions de réaction

choisies. La réaction peut être contrôlée pour favoriser soit le produit cinétique, soit le produit thermodynamique.

Le produit cinétique est celui qui se forme à la vitesse la plus élevée. Les produits se forment plus vite s'ils possèdent une énergie plus basse d'activation. La réaction peut être influencée vers la formation de ce produit par une température basse et des temps de réaction courts. Les conditions qui amènent la formation du produit cinétique comme produit principal sont dites conditions du contrôle cinétique. La figure 11-2 montre la formation de deux produits différents, A et B, à partir des mêmes réactifs. Le produit A est le produit cinétique. Notez qu'il a un complexe activé d'énergie plus basse que B mais que c'est un produit d'énergie plus haute que le produit B.

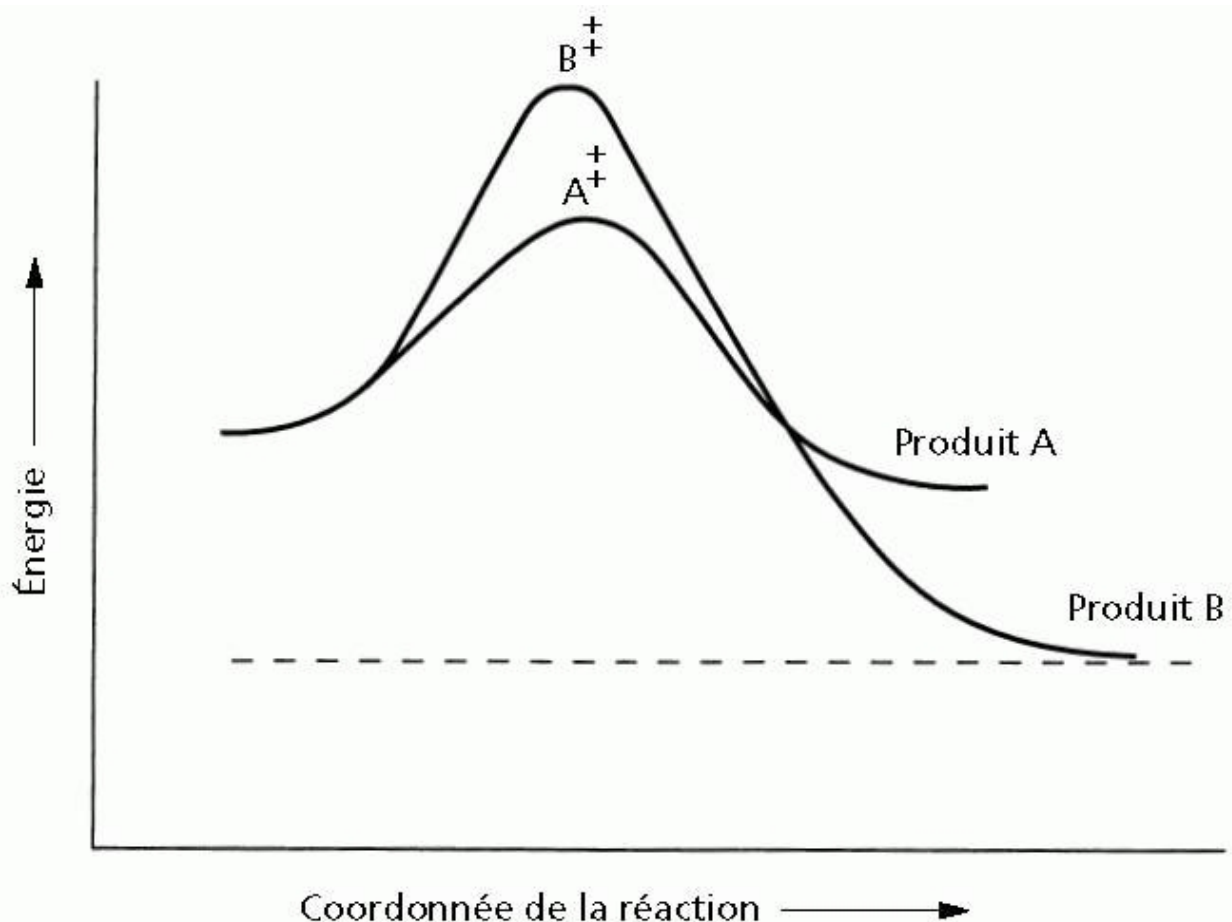


Figure 11-2. Un diagramme de l'énergie de réaction montrant le produit cinétique (A), comparé au produit thermodynamique (B).

Le produit thermodynamique est celui qui a l'énergie la plus basse. La formation de ce produit peut être augmentée par des températures élevées et des temps de réaction longs. Les conditions qui favorisent le produit thermodynamique sont dites conditions de contrôle thermodynamique (le produit est présenté comme produit B dans la figure 11-2).

[Retour au début](#)

V. LE CATALYSEUR

Un catalyseur est un agent qui accélère une réaction chimique en créant un nouveau chemin d'énergie d'activation plus basse (figure 11-3). Les catalyseurs ne sont ni produits ni

consommés au cours des réactions chimiques. Comme ces agents prennent part à la réaction, ils peuvent apparaître dans la loi de vitesse ; cependant, les catalyseurs n'apparaissent pas dans l'équation stœchiométrique de la réaction.

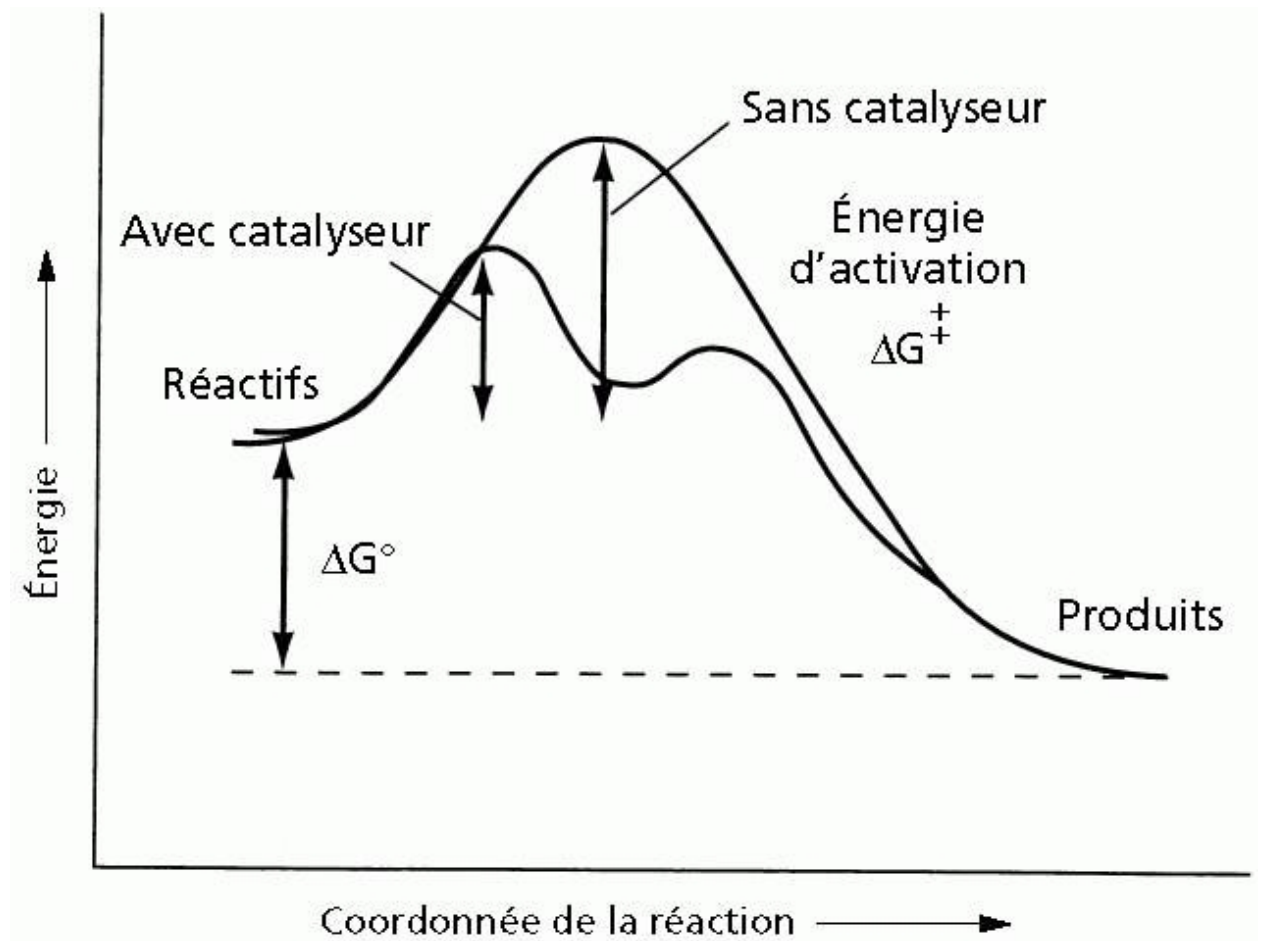


Figure 11-3. Un diagramme d'énergie de réaction avec et sans catalyseur. Notez l'effet du catalyseur (abaissement de l'énergie de réaction).

La température n'est pas un catalyseur puisqu'elle peut être produite (réaction exothermique) ou consommée (réaction endothermique) au cours des réactions chimiques. Les catalyseurs courants en chimie comprennent métaux, acides et bases. Les catalyseurs protéiques sont très répandus dans les systèmes biologiques et sont appelés enzymes.

[Retour au début](#)

12 L'équilibre chimique

NA

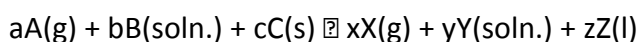
L'équilibre chimique est un processus dynamique dans lequel la réaction directe et la réaction inverse se produisent, à la même vitesse, en directions opposées. La concentration de chaque corps reste constante à température constante. De nombreuses réactions chimiques ne vont pas jusqu'à leur terme et atteignent un point où les concentrations des réactifs et des produits ne varient plus avec le temps. Les molécules continuent à s'échanger de réactifs à produits et de produits à réactifs, mais sans variation des concentrations nettes.

De nombreux concepts concernant l'équilibre ont été étudiés dans les chapitres 7 et 8. L'exposé qui suit présente des concepts qui n'ont pas encore été développés.

I. LA LOI D'ACTION DE MASSE ET LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

A. La loi d'action de masse

Pour la réaction :

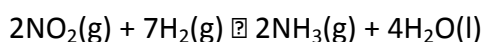


la relation suivante est vraie à n'importe quelle température :

$$\frac{[X]^x [Y]^y}{[A]^a [B]^b} = K \text{ où } [] \text{ est la concentration à l'équilibre et } K \text{ la constante d'équilibre.}$$

Notez que ni $Z(l)$ ni $C(s)$ n'apparaissent dans la formule de K parce que la concentration des phases de liquides purs ou les solides purs ne sont pas des équations à l'équilibre. *L'exemple 12-1* montre comment construire une expression de K .

Exemple 12-1 : Quelle est la formule de la constante d'équilibre pour cette réaction ?'



Solution :

La concentration en eau n'est pas incluse dans la formule de la constante d'équilibre parce que c'est une phase de liquide pur.

B. La constante d'équilibre

Les points qu'il importe de se rappeler :

1. K est une constante pour n'importe quelle réaction donnée aussi longtemps que la température ne change pas.
2. K détermine qui, des produits ou des réactifs, a la plus grande concentration à l'équilibre.
3. Comme K est déterminée par la concentration des réactifs et des produits finaux, elle ne dépend pas du nombre d'étapes intermédiaires du mécanisme de la réaction.
4. Si K est supérieure à 1, il y a plus de produits que de réactifs à l'équilibre et la réaction « est

déplacée vers la droite ».

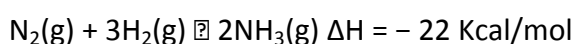
5. Si K est inférieure à 1, il y a plus de réactifs que de produits à l'équilibre et la réaction « est déplacée vers la gauche ».

Retour au début

II. LE PRINCIPE DE LE CHATELIER

Le principe de Le Chatelier énonce que, si une contrainte (c'est-à-dire une variation de concentration, de pression, de volume ou de température) est appliquée à un système, le système se déplace dans la direction qui va minimiser les effets de cette contrainte.

Exemple 12-2 : Synthèse de Haber de l'ammoniac :



Considérez ce qui se produit dans chacun des changements suivants :

- Variation de concentration : Si on ajoute N_2 , la réaction va se déplacer vers la droite pour réduire la contrainte de l'ajout de réactif et plus de produit sera formé.
- Variation de pression : En supposant que tous sont des gaz parfaits, le volume du système dépend du nombre de moles de gaz, indépendamment du type de gaz. La réaction compte 4 moles de gaz sur la gauche et 2 sur la droite. L'augmentation de la pression dans le système (obtenue, en général, en réduisant le volume du contenant ou piston) va déplacer la réaction dans la direction qui va réduire la contrainte de pression. Pour cela, il faudra diminuer le nombre de moles dans le système (rappelez-vous que la pression est proportionnelle aux moles à température constante) ; en conséquence, la réaction se déplace vers le côté comptant le plus petit nombre de moles. Dans la réaction considérée, le déplacement se fait vers la droite.
- Variation de température : La réaction est exothermique, c'est-à-dire qu'elle dégage de la chaleur lorsqu'elle va de gauche à droite. Si le système est refroidi, la réaction va se déplacer vers la droite dans une tentative pour le réchauffer à nouveau. Cependant, si le système est réchauffé, la réaction se déplacera dans la direction opposée. Dans la réaction inverse, la chaleur est un réactif et la réaction peut être considérée comme endothermique.

Quand vous utilisez le principe de Le Chatelier, identifiez la contrainte appliquée. Chaque contrainte appliquée a un effet prévisible sur une formule d'équilibre.

Si vous augmentez la concentration du réactif ou diminuez la concentration du produit, l'équilibre va se déplacer vers le côté des produits. À l'inverse, si vous diminuez la concentration de réactif ou augmentez la concentration de produit, l'équilibre va se déplacer du côté du réactif.

Une augmentation de pression va déplacer l'équilibre vers le côté comptant moins de moles de gaz. Les variations de pression n'affectent que l'équilibre des réactions en phase gazeuse dans lesquelles le nombre de moles de réactifs et de produits diffère. La détermination de moles de gaz, dans une réaction d'équilibre, rend possible la prédiction de l'effet d'un changement de pression. Rappelez-vous qu'une augmentation de pression peut être compensée par une diminution de volume et qu'une diminution de pression peut être compensée par une

augmentation de volume. Les réactions les plus affectées par des variations de pression sont celles qui ont un nombre différent de moles de réactifs et de produits gazeux. Gardez à l'esprit que, dans des conditions semblables, une mole de n'importe quel gaz occupe le même volume.

Tout système d'équilibre comprend une réaction endothermique et une réaction exothermique. Une augmentation de la température du système va favoriser la réaction endothermique et une diminution de la température du système va favoriser la réaction exothermique. Rappelez-vous qu'une variation de température modifie la valeur de K. L'*exemple 12-2* montre ce qu'il en est d'une réaction exothermique (pour la réaction directe) lorsque des variations sont apportées.

[Retour au début](#)

III. LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE ET ΔG

La réaction fondamentale entre ΔG et K :

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = - RT \ln K$$

peut être tirée de la formule de K :

dans laquelle $R = 8,314 \text{ J/K}$. L'*exemple 12-3* montre comment calculer la valeur de K en connaissant la valeur de ΔG .

Comprendre la relation qualitative entre $\Delta G^\circ_{\text{rxn}}$ et K est plus important qu'être capable de calculer l'un à partir de l'autre. Gardez à l'esprit le résumé suivant de la relation entre $\Delta G^\circ_{\text{rxn}}$ et K lorsque vous avez affaire à des situations d'équilibre :

A. Quand $\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = 0$, $K = 1$

(montants égaux de réactifs et de produits, aucun côté n'est énergétiquement favorisé).

B. Quand $\Delta G^\circ_{\text{rxn}} < 0$, $K > 1$

(plus de produits que de réactifs, donc le côté produits est énergétiquement favorisé).

C. Quand $\Delta G^\circ_{\text{rxn}} > 0$, $K < 1$

(plus de réactifs que de produits, donc le côté réactifs est énergétiquement favorisé).

Exemple 12-3 : Calculez la constante d'équilibre de la réaction avec $\Delta G^\circ = -18,7 \text{ kJ}$ à 25°C .

Solution :

[Retour au début](#)

13 L'électrochimie

NA

Les réactions chimiques peuvent être utilisées comme sources d'énergie. La réaction d'oxydation-réduction est particulièrement utile dans cette perspective. À partir de l'exposé du chapitre 1, rappelez-vous que l'oxydation se réfère à une perte d'électrons et la réduction à un gain d'électrons.

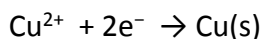
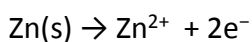
Une cellule (ou pile) qui utilise une réaction d'oxydation-réduction pour produire de l'électricité est une cellule galvanique. Un type particulier de cellule galvanique, dans laquelle les demi-réactions d'oxydation et de réduction sont la réaction directe et la réaction inverse d'une même réaction, s'appelle une cellule (ou pile) de concentration. Ce type de pile génère de l'électricité à cause de la différence de concentration entre les deux demi-piles. Dans la cellule électrolytique, l'électricité est utilisée pour diriger une réaction d'oxydation-réduction défavorable.

I. LES CELLULES GALVANIQUES

Les électrons sont transférés d'une substance à une autre au cours de réactions d'oxydation-réduction (redox). Comme le montre l'*exemple 13-1*, ce transfert d'électrons n'est pas du tout manifeste, à moins que la réaction globale ne soit séparée en deux demi-réactions.

Exemple 13-1 : $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$

Cette réaction peut être séparée en deux demi-réactions (voir chapitre 1) :



Si ces réactions pouvaient être physiquement séparées et reliées par un fil, les électrons s'écouleraient le long de ce fil, créant ainsi un courant électrique. Un voltmètre mesure ce courant. La *figure 13-1* représente une cellule galvanique - ou cellule électrochimique — dans laquelle la réaction a lieu.

A. Les réactions dans les demi-piles

Considérons les réactions de demi-piles se produisant dans chacun des récipients (étiquetés anode et cathode) de la *figure 13-1*.

Dans la demi-pile anode, une électrode de métal zinc a été placée dans une solution de $\text{ZnSO}_4(\text{aq})$. À mesure que la réaction se déroule, le Zn(s) de l'électrode est oxydé en Zn^{2+} qui rejoint la solution. L'anode (où l'oxydation a lieu) est toujours figurée du côté gauche de la cellule galvanique.

Dans la demi-pile cathode, une électrode de métal cuivre a été placée dans une solution de $\text{CuSO}_4(\text{aq})$. À mesure que la réaction se déroule, le Cu^{2+} de la solution électrolytique est réduit en Cu(s) et se dépose sur l'électrode. Par convention, la cathode (où la réduction a lieu) est toujours figurée du côté droit de la cellule galvanique.

Rappelez-vous : l'oxydation a lieu à l'anode et la réduction a lieu à la cathode.

D'après les réactions de demi-piles, vous pourriez vous attendre à ce que, très rapidement, un

excès de charges négatives s'accumule dans la pile cathode (SO_4^{2-}) et qu'un excès de charges positives s'accumule dans l'anode (Zn^{2+}). Cette accumulation ne permettrait pas à la pile de fonctionner. Vous pouvez prévenir cela en ajoutant à la pile un pont ionique (ou salin) qui contient habituellement une solution telle que KCl. Ce pont ionique complète le circuit et permet au Cl^- de circuler vers l'anode pour équilibrer le Zn^{2+} et au K^+ de circuler vers la cathode pour équilibrer le SO_4^{2-} .

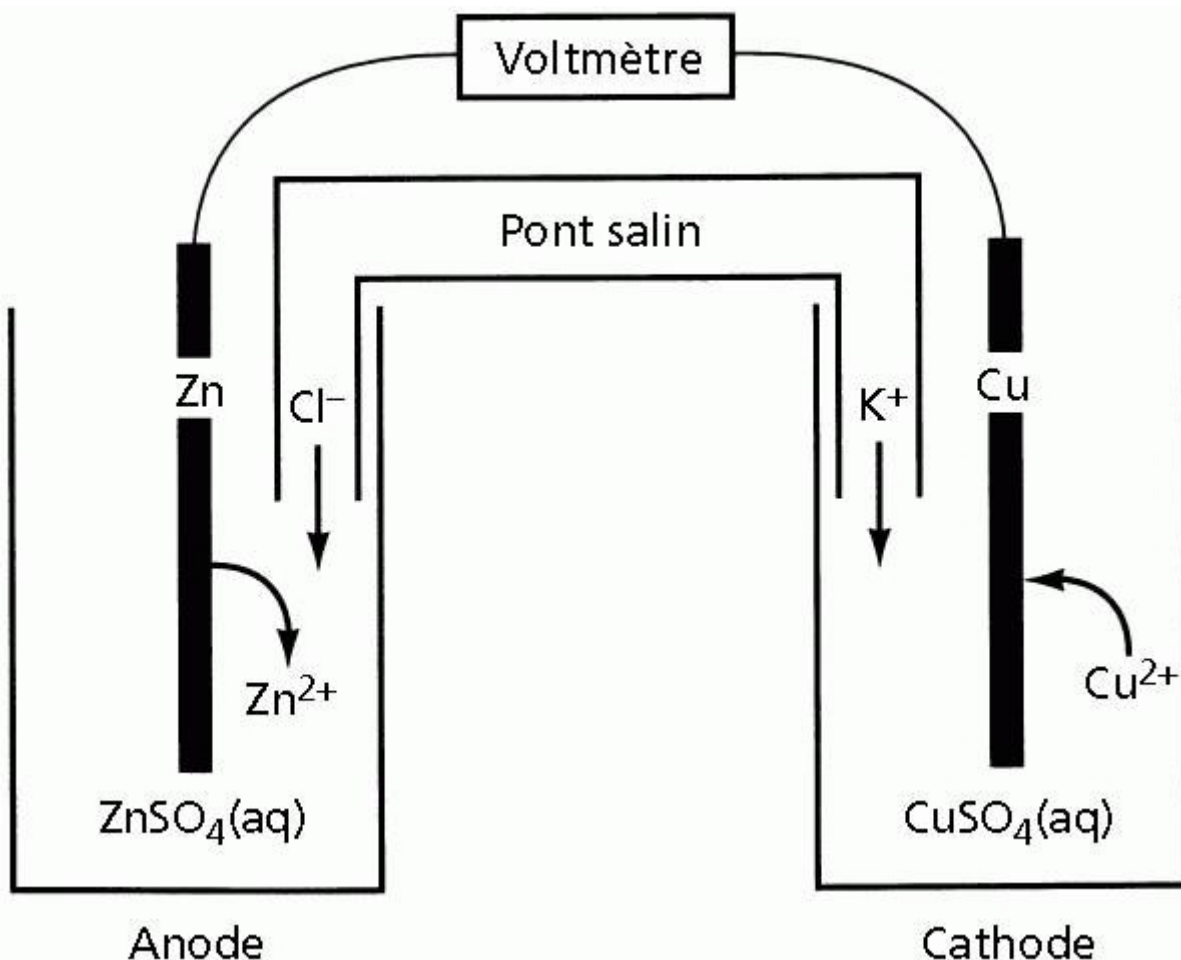


Figure 13-1. Une cellule galvanique ou électrochimique.

Un voltmètre, placé sur une cellule galvanique, permet de mesurer la force électromotrice (fem ou E) qui est la différence de potentiel électrochimique entre les deux demi-cellules. La fem totale d'une cellule est fournie par le potentiel d'électrode issu de chaque demi-cellule. Les deux réactions de demi-cellule doivent avoir lieu en même temps pour générer un courant électrique. L'électrode « à hydrogène » a servi de point de référence pour la mesure des potentiels d'électrode. Le potentiel de la demi-réaction d'hydrogène est de 0 V dans les conditions standard de 1 M de concentration, de $T = 298 \text{ K}$ (25°C) et de pression = 1 atm. Le potentiel d'une demi-réaction, dans les conditions standard, est appelé E° et se mesure en volts.

B. Les potentiels de réduction et le potentiel de pile

Les données figurées sur le *tableau 13-1* sont valables pour des demi-réactions dans les conditions standard : 298 K, 1 atm de pression et 1 M de concentration. De même, la demi-réaction de l'hydrogène ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$) est prise comme référence standard et, par

conséquent, est notée à 0 V.

Demi-réactions d'électrode	E° red(V)
$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+2,87
$Ag^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ag(s)$	+2,07
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0,34
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	-0,76
$Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$	-3,05

Il est important de comprendre ce que signifie E°. Un E° positif indique que le corps qui accepte des électrons est un agent oxydant plus puissant que H⁺. Plus grande est la valeur positive de E° et plus l'agent oxydant est puissant. Un E° négatif indique que le corps qui donne des électrons est un réducteur plus puissant que H₂. Plus E° est négatif et plus l'agent réducteur est puissant.

C. Les potentiels de cellule

Pour combiner les potentiels de demi-piles en un potentiel global de cellule électrochimique :

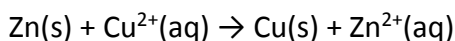
- Faites la somme algébrique des demi-réactions pour donner la réaction globale.
- Si la demi-réaction répertoriée est écrite dans la direction opposée à la demi-réaction recherchée, inversez le signe de E°. Même si la réaction de demi-pile se trouve être multipliée par un coefficient, ne multipliez pas E° par ce nombre. E° est une propriété intrinsèque et ne dépend pas du nombre de moles participant à la réaction.
- Faites la somme des E° de chaque réaction unitaire pour obtenir le E° global de la réaction.

Les potentiels de cellule (E°) supérieurs à zéro indiquent une spontanéité (de réaction) (*exemple 13-2*). Rappelez-vous qu'un - ΔG indique une réaction spontanée. La relation entre ΔG et E° est la suivante :

$$\Delta G^\circ = - nFE^\circ$$

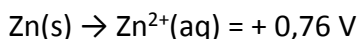
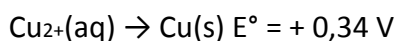
où ΔG° est la variation d'énergie libre pour la réaction, n est le nombre de moles d'électrons impliqués dans la réaction et F est la constante de Faraday ($9,65 \times 10^{-4} \text{ C.mol}^{-1}$).

Exemple 13-2 : Quel est E° pour la réaction suivante :



Solution :

1. Les demi-réactions correctes sont :



2. En faisant la somme des demi-réactions :

$$E_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{ox}} + E^\circ_{\text{red}} = 0,34\text{V} + 0,76\text{V} = +1,10 \text{ V}$$

E_{cell} est positif, donc la réaction est spontanée.

D. La direction du flux d'électrons et l'équation de Nernst

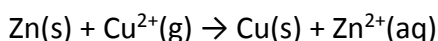
Une cellule électrochimique possède une polarité, ce qui signifie qu'une des électrodes est positive (cathode) et qu'une des électrodes est négative (anode) par rapport au flux des électrons. Les électrons circulent spontanément de l'électrode négative (anode) vers l'électrode positive (cathode).

Rappelez-vous que nos potentiels de réduction de demi-piles sont répertoriés pour des demi-piles à une concentration de 1 M. Si la concentration des électrolytes n'est pas à 1 M, utilisez une autre méthode pour trouver E_{rxn} .

L'équation de Nernst vous permet de calculer les potentiels de pile en dehors des conditions idéales :

où n est le nombre de moles d'électrons transférés. L'équation de Nernst peut aussi être utilisée pour calculer la concentration inconnue d'un électrolyte si on vous donne les potentiels de pile (*exemple 13-3*).

Exemple 13-3 : Considérez la réaction de cellule suivante :



Le voltage de la cellule a été mesuré et on a trouvé 1,25 V avec une concentration de Cu^{2+} de 1 M. Quelle est la concentration de Zn^{2+} ?

$$E^\circ_{\text{rxn}} = 1,10 \text{ V}$$

Solution :

Etape 1. Écrivez l'équation de Nernst :

Notez que 2 moles d'électrons sont impliquées, donc $n = 2$

Etape 2. Résolvez pour $[\text{Zn}^{2+}]$:

$-5,07 = \log [\text{Zn}^{2+}]$. En prenant le log inverse des deux côtés :

$$[\text{Zn}^{2+}] = 8,6 \times 10^{-6} \text{ M}$$

[Retour au début](#)

II. LES CELLULES (PILES) DE CONCENTRATION

Rappelez-vous que, dans ce type de cellule, la réaction d'oxydation est l'inverse de la réaction de réduction (*figure 13-2*). Les deux côtés de la cellule contiennent des concentrations différentes de la même solution avec une composition similaire des électrodes. Le courant passe en raison de la différence de concentration entre les deux côtés. Les électrons circulent à partir de la demi-pile la moins concentrée vers la demi-pile la plus concentrée.

Quand la concentration des deux solutions d'électrolytes n'est pas la même, un courant existe quand même, bien que E°_{rxn} soit égal à zéro. Puisqu'au moins un des réactifs n'est pas à 1 M, vous aurez besoin d'utiliser l'équation de Nernst pour trouver E_{rxn} .

Rappelez-vous que le log d'un nombre inférieur à 1 est négatif, donc E_{rxn} sera positif dans ces conditions. Pour comprendre pourquoi les électrons circulent de la demi-pile la moins concentrée vers la plus concentrée, observez l'*exemple 13-4* . Le flux d'électrons vers le côté le plus concentré amène la solution plus concentrée, de ce côté-là, à gagner des électrons et les ions de ce côté sortent de la solution en se plaquant sur l'électrode. Cela réduit la concentration dans la demi-pile de ce côté.

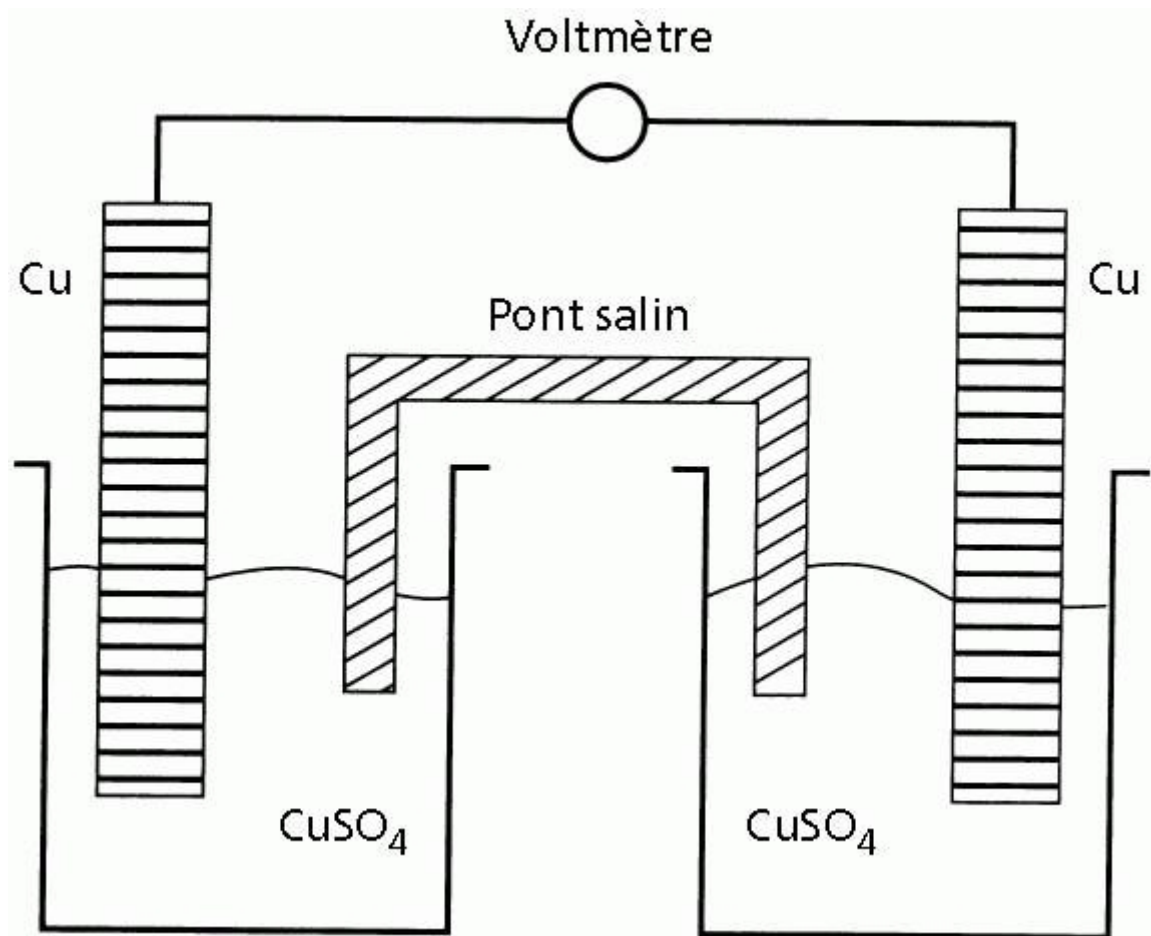


Figure 13-2. Une pile de concentration. Si des concentrations différentes de CuSO_4 sont réparties dans les demi-piles, les électrons vont circuler de la demi-pile la moins concentrée vers la plus concentrée.

Exemple 13-4 : Considérez la cellule (pile) de concentration de la

Si la concentration de CuSO_4 est de 1 M du côté gauche et 10 M du côté droit, dans quelle direction les électrons vont-ils circuler ?

Solution :

Sans avoir à mémoriser aucune règle, réfléchissez à ce qui doit se passer pour atteindre l'équilibre (concentrations égales des deux côtés). La demi-réaction correcte est $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ ainsi que la réaction inverse. Comme la concentration de Cu^{2+} est plus élevée du côté droit, Cu^{2+} doit diminuer durant le cours de la réaction, donc Cu^{2+} sera consommé du côté droit du diagramme. En conséquence, la réduction va se passer du côté droit, donc les électrons doivent circuler vers le côté droit.

Retour au début

III. LES CELLULES ÉLECTROLYTIQUES

A. Les notions de base

L'électrolyse a lieu quand toute réaction d'oxydation-réduction est induite par un courant électrique. Un exemple courant d'une réaction électrolytique est la dissociation de l'eau en hydrogène et oxygène. Cette réaction nécessite l'apport de courant électrique. Pourquoi est-il nécessaire d'appliquer du courant ?

Rappelez-vous que si le ΔE_{rxn} d'une réaction est positif, alors la réaction est « non spontanée » (ΔG est positif). Si vous faites passer un courant électrique dans une solution électrolytique, la réaction peut devenir spontanée. La décomposition de l'eau pour former de l'hydrogène et de l'oxygène n'est pas une réaction favorable mais l'électricité peut servir à apporter l'énergie nécessaire.

Ces réactions sont constituées habituellement d'une solution aqueuse d'un composé ionique qui se dissocie en ions. Il peut s'agir aussi d'une solution d'un composé ionique fondu comme NaCl . Dans l'électrolyte, le courant est convoyé par des ions au lieu d'électrons (*figure 13-3*).

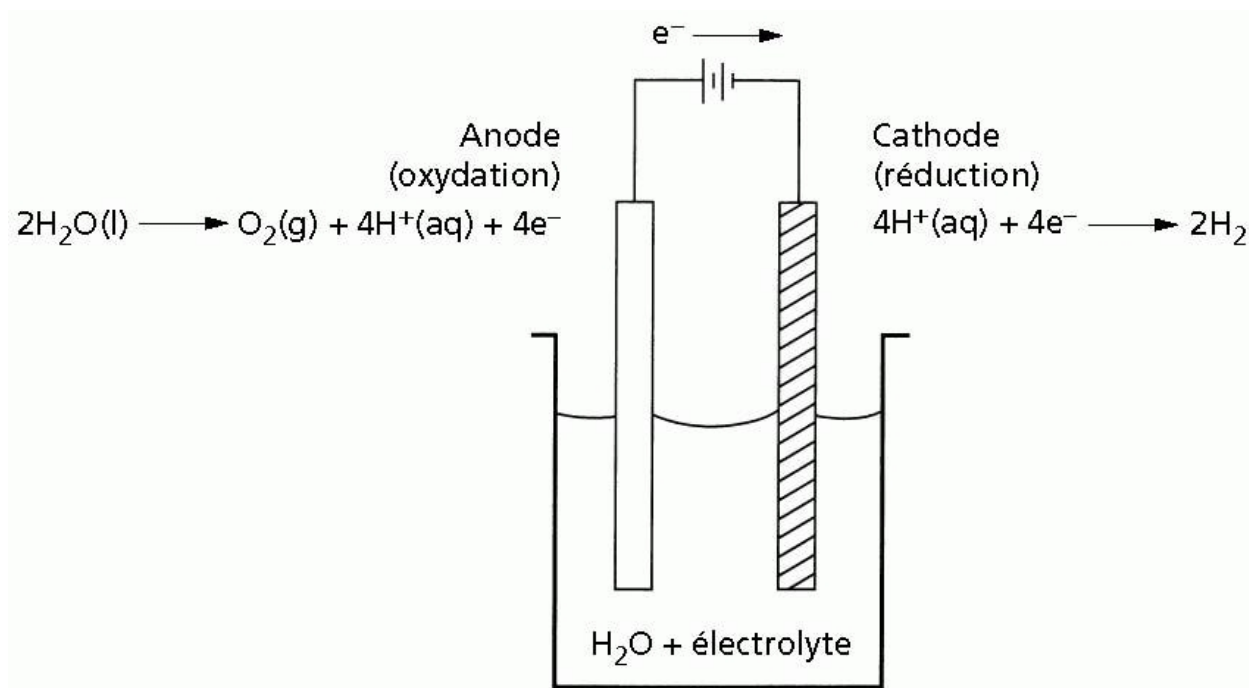


Figure 13-3. Une cellule électrolytique. Un exemple montrant l'électrolyse de l'eau. De l'hydrogène et de l'oxygène sont produits aux électrodes.

B. L'anode et la cathode

Comme dans les cellules galvaniques, l'oxydation a lieu à l'anode et la réduction à la cathode. Par exemple, considérons l'électrolyse de l'eau. Écrivez deux demi-réactions :

Réaction à l'anode : $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$ (oxydation)

Réaction à la cathode : $4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g})$ (réduction)

Notez que l'oxygène est produit à l'anode et que l'hydrogène est produit à la cathode.

Exemple 13-5 : Considérez les deux demi-réactions suivantes. Pour une réaction électrolytique, combien de grammes de cuivre métal vont-ils se déposer par mole d'électrons ? Combien de moles d'oxygène gaz seront-elles libérées par mole d'électrons ?

Solution : Construisez un tableau.

Réaction	M	n	M/n
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	63,5g/mol	2	31,78
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	32 g/mol	4	8

Donc, si vous faites passer 1 mole d'électrons dans une solution de Cu^{2+} , vous pouvez déposer 31,78 g de cuivre métal. De même, si vous passez 1 mole d'électrons à travers de l'eau, vous pouvez libérer 8 g d'oxygène gaz.

C. La loi de Faraday et le dépôt d'éléments ou le dégagement de gaz par l'électrolyse

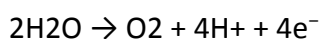
La première loi de Faraday sur l'électrolyse énonce que l'ampleur d'une réaction électrochimique ne dépend que de la quantité de courant passé dans la solution.

Exemple 13-6 : Combien de gaz O₂ est-il libéré par le passage de 5 ampères de courant dans l'eau pendant 1 min?

Solution : Deux manières de résoudre le problème sont proposées. Vous pouvez utiliser la loi de Faraday ou bien l'analyse dimensionnelle (qui requiert moins d'efforts de mémorisation).

Loi de Faraday

Etape 1. Écrivez l'équation et déterminez n:



$n = 4$ M = 32 g/mol (masse molaire de O₂)

Etape 2. Introduisez les valeurs dans l'équation :

Analyse dimensionnelle

La seconde loi de Faraday sur l'électrolyse énonce que la masse de substance produite par le passage d'une quantité donnée d'électricité est proportionnelle à la masse molaire de la substance divisée par le nombre d'électrons transférés par unité de formule.

M = masse molaire

n = électrons transférés par unité de formule

Pour calculer le nombre d'électrons dans une quantité donnée de courant, utilisez l'équation suivante :

Z = charge totale en coulombs (C)

F = constante de Faraday : $9,65 \times 10^4$ C/mol = charge présente sur 1 mole d'électrons

I = courant en ampères (A)

t = temps en secondes (s).

Combinez tout cela pour écrire la loi de Faraday quantitativement :

Retour au début

QUESTIONS DE RÉVISION

NA

Section I : Les propriétés chimiques des éléments

La table périodique

1. Quel fait concernant la table périodique est faux ?

- A. Les rangées représentent les périodes.
- B. Les éléments d'une même famille ont les mêmes propriétés chimiques.
- C. Les éléments sont classés en groupes par leur structure électronique.
- D. Les gaz rares constituent la période la plus stable.

Afficher la réponse

1. D. Les gaz rares sont le *groupe* le plus stable.

2. Les éléments qui apparaissent dans la même colonne de la table périodique et ont les mêmes propriétés chimiques sont appelés :

- A. Monomères.
- B. Anomères.
- C. Epimères.
- D. Congénères.

Afficher la réponse

2. D. Les anomères et les épimères sont étudiés en chimie organique. Les monomères sont des molécules composées d'une seule unité. Les monomères se polymérisent et forment des polymères.

Au cours d'une expédition spatiale, des scientifiques découvrent une planète qui n'a que 43 éléments. La table périodique qu'ils établissent suit la structure et les propriétés de la classique table périodique terrienne.

Les questions de 3 à 15 font référence aux éléments et à la table périodique hypothétiques donnés ci-dessous.

A								B	C	D	E
F								G	H	I	J
K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	
V	W	X	Y	Z	a	b	c	d	e	f	
g	h	i	j	k	l	m	n	p	q	r	

3. Quel élément a le plus petit rayon atomique ?

- A. K
- B. J
- C. r
- D. A

Afficher la réponse

3. B. Le rayon atomique diminue de gauche à droite et augmente de haut en bas.

4. Quel élément a le plus grand rayon atomique ?

- A. q
- B. D
- C. g
- D. A

Afficher la réponse

4. C. L'élément ayant le plus grand rayon atomique se trouve à l'extrême gauche et en bas de la table périodique.

5. Pourquoi l'élément J a-t-il un rayon atomique plus petit que l'élément I ?

- A. J a beaucoup plus d'électrons.
- B. J a beaucoup plus de protons.
- C. J a une plus grande charge nucléaire et donc une plus grande attraction sur les électrons.
- D. J a une plus grande répulsion entre les électrons.

Afficher la réponse

5. C. Les éléments situés sur la droite d'une période donnée ont une plus grande charge nucléaire et une plus grande attraction sur les électrons que les éléments situés à gauche. Donc, ces éléments peuvent retenir plus fortement les électrons. En suivant un groupe vers le bas, l'effet d'écran augmente et plus de couches intermédiaires d'électrons se trouvent entre la couche de valence et le noyau. En conséquence le rayon atomique augmente quand on va vers le bas d'un groupe.

6. On détermine que l'élément Y est un élément de transition et un métal neutre. Comment le rayon atomique de Y peut-il être comparé au rayon ionique ?

- A. Le rayon ionique est plus grand.

- B. Ils ont à peu près la même taille.
- C. Le rayon atomique est plus grand.
- D. Aucune des affirmations ci-dessus.

Afficher la réponse

6. C. Les éléments de transition perdent des électrons et deviennent des cations. Ces cations tendent à avoir des rayons plus petits que les métaux de transition neutres.

7. L'élément S a trois états habituels d'oxydation : + 2, 0, -2. Quel état a le plus grand rayon ?

- A. L'atome neutre.
- B. Le cation.
- C. L'anion.
- D. Tous sont à peu près semblables.

Afficher la réponse

7. C. L'anion a le rayon le plus grand parce qu'il a un plus grand nombre d'électrons occupant les orbitales autour du noyau.

8. Quel élément a la plus grande énergie d'ionisation ?

- A. A
- B. g
- C. E
- D. r

Afficher la réponse

8. C. L'énergie d'ionisation augmente de gauche à droite et de bas en haut.

9. Quel élément a la plus petite énergie d'ionisation ?

- A. A
- B. e
- C. D
- D. V

Afficher la réponse

9. D. L'énergie d'ionisation est plus basse vers la gauche et le bas de la table. L'élément V est le plus proche de cette localisation.

10. Quel élément serait le plus probablement un métal ayant un point de fusion bas ?

- A. K

- B. N
- C. R
- D. T

Afficher la réponse

10. A. Les métaux alcalins ont un point de fusion très bas pour des métaux.

11. Quelle caractéristique est responsable des variations de l'énergie d'ionisation observées quand on se déplace vers le bas le long d'une colonne ?

- A. Une attraction croissante du noyau sur les électrons.
- B. Un effet d'écran accru sur les électrons, des rayons atomique et ionique croissants.
- C. Un effet d'écran accru sur les électrons, une attraction nucléaire croissante sur les électrons.
- D. Une attraction nucléaire croissante sur les électrons, des rayons atomique et ionique croissants.

Afficher la réponse

11. B. Les éléments en bas de la table périodique ont une énergie d'ionisation basse parce qu'ils sont protégés (masqués) de la charge positive du noyau et ces éléments ont un grand rayon atomique. Plus les électrons sont loin du noyau et plus il est aisé d'enlever les électrons les plus extérieurs.

12. Quel élément a l'électronégativité la plus basse ?

- A. E
- B. V
- C. D
- D. e

Afficher la réponse

12. B. L'électronégativité est l'attraction relative du noyau sur les électrons impliqués dans une liaison chimique. Elle augmente de la gauche vers la droite et de bas en haut (la même tendance que pour l'énergie d'ionisation).

13. L'affinité électronique est :

- A. L'énergie libérée quand un électron est ajouté à un atome neutre et le transforme en anion.
- B. L'énergie nécessaire pour enlever un électron à un atome neutre de l'élément en phase gazeuse.
- C. La capacité d'un atome à attirer des électrons quand il forme une liaison avec un autre atome.
- D. B et C.

Afficher la réponse

13. A. Le choix A est la définition de l'affinité électronique. Le choix B est la définition de l'énergie d'ionisation alors que le choix C est la définition de l'électronégativité.

14. Quel élément a la plus grande affinité électronique ?

- A. A
- B. D
- C. g
- D. r

Afficher la réponse

14. B. L'affinité électronique est plus grande chez les non-métaux et plus faible chez les métaux. Les éléments A, g et O sont tous des métaux avec une affinité électronique faible. Les éléments vers la droite et le haut de la table tendent à avoir les plus grandes affinités électroniques, puisque ces éléments sont les moins métalliques (en excluant les gaz rares).

15. Quel élément serait le plus probablement un métalloïde ?

- A. V
- B. X
- C. c
- D. f

Afficher la réponse

15. C. Les métalloïdes sont des éléments semi-métalliques (c'est-à-dire, entre les métaux et les non métaux). Sur la table périodique, les éléments suivants sont considérés comme des métalloïdes : B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po et At. Notez l'emplacement de ces éléments sur une vraie table périodique. Sur la table périodique hypothétique considérée dans cette question, seul l'élément c est à l'emplacement adéquat pour être considéré comme un métalloïde.

16. Quelle propriété *ne décrit pas* les non métaux ?

- A. Une électronégativité élevée.
- B. Une fragilité à la cassure.
- C. Des conductivités thermique et électrique faibles.
- D. Aucune des précédentes.

Afficher la réponse

16. D. Les choix A à C décrivent des non-métaux.

17. Quelle phrase décrit les métaux alcalins (groupe IA) ?

- A. Plus réactifs que les éléments du groupe II.

- B. Peu ou pas de réaction avec l'eau.
- C. Forment des liaisons fortes avec les non métaux.
- D. A et C.

Afficher la réponse

17. D. Les choix A et C sont justes. Les métaux alcalins réagissent violemment avec l'eau. Un exemple en est la réaction violente du sodium dans de l'eau. Les métaux alcalins ont également une électronégativité basse.

18. Les métalloïdes :

- A. Ont certaines propriétés des métaux et des non métaux.
- B. Contiennent des éléments dans le groupe IIIB.
- C. Peuvent avoir des conductivités électriques basses.
- D. A et C.

Afficher la réponse

18. D. Les choix A et C sont justes. Comme il a été exposé précédemment, les métalloïdes possèdent certaines propriétés des métaux et certaines propriétés des non-métaux. Cependant, les éléments du groupe IIIB sont des métaux de transition, pas des métalloïdes.

19. Quelle caractéristique *n'est pas* une propriété des éléments de transition ?

- A. Des états d'oxydation multiples.
- B. Un caractère non métallique.
- C. Ils forment des ions colorés en solution.
- D. Ils forment des ions complexes.

Afficher la réponse

19. B. Les éléments de transition sont des métaux. Les autres choix sont justes.

20. Le paramagnétisme, capacité à être attiré par un champ magnétique, est présenté par :

- A. Toute substance possédant des électrons non appariés.
- B. Des éléments de transition qui ont des électrons d'orbitale d par paires.
- C. Des éléments non métalliques qui ont des électrons d'orbitale p non appariés.
- D. Des éléments non métalliques qui ont des électrons d'orbitale p par paires.

Afficher la réponse

20. A. Les éléments paramagnétiques sont des substances qui tendent à se déplacer dans un champ magnétique. Ils ont également tendance à avoir un ou plusieurs électrons non appariés. La plupart des métaux de transition et de leurs composés se trouvent dans des états

d'oxydation qui comportent des sous-couches électroniques internes incomplètes, sont paramagnétiques.

SOLUTIONS

NA

La table périodique

1. D. Les gaz rares sont le *groupe* le plus stable.
2. D. Les anomères et les épimères sont étudiés en chimie organique. Les monomères sont des molécules composées d'une seule unité. Les monomères se polymérisent et forment des polymères.
3. B. Le rayon atomique diminue de gauche à droite et augmente de haut en bas.
4. C. L'élément ayant le plus grand rayon atomique se trouve à l'extrême gauche et en bas de la table périodique.
5. C. Les éléments situés sur la droite d'une période donnée ont une plus grande charge nucléaire et une plus grande attraction sur les électrons que les éléments situés à gauche. Donc, ces éléments peuvent retenir plus fortement les électrons. En suivant un groupe vers le bas, l'effet d'écran augmente et plus de couches intermédiaires d'électrons se trouvent entre la couche de valence et le noyau. En conséquence le rayon atomique augmente quand on va vers le bas d'un groupe.
6. C. Les éléments de transition perdent des électrons et deviennent des cations. Ces cations tendent à avoir des rayons plus petits que les métaux de transition neutres.
7. C. L'anion a le rayon le plus grand parce qu'il a un plus grand nombre d'électrons occupant les orbitales autour du noyau.
8. C. L'énergie d'ionisation augmente de gauche à droite et de bas en haut.
9. D. L'énergie d'ionisation est plus basse vers la gauche et le bas de la table. L'élément V est le plus proche de cette localisation.
10. A. Les métaux alcalins ont un point de fusion très bas pour des métaux.
11. B. Les éléments en bas de la table périodique ont une énergie d'ionisation basse parce qu'ils sont protégés (masqués) de la charge positive du noyau et ces éléments ont un grand rayon atomique. Plus les électrons sont loin du noyau et plus il est aisé d'enlever les électrons les plus extérieurs.
12. B. L'électronégativité est l'attraction relative du noyau sur les électrons impliqués dans une liaison chimique. Elle augmente de la gauche vers la droite et de bas en haut (la même tendance que pour l'énergie d'ionisation).
13. A. Le choix A est la définition de l'affinité électronique. Le choix B est la définition de l'énergie d'ionisation alors que le choix C est la définition de l'électronégativité.
14. B. L'affinité électronique est plus grande chez les non-métaux et plus faible chez les métaux. Les éléments A, g et O sont tous des métaux avec une affinité électronique faible. Les éléments vers la droite et le haut de la table tendent à avoir les plus grandes affinités

électroniques, puisque ces éléments sont les moins métalliques (en excluant les gaz rares).

15. C. Les métalloïdes sont des éléments semi-métalliques (c'est-à-dire, entre les métaux et les non métaux). Sur la table périodique, les éléments suivants sont considérés comme des métalloïdes : B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po et At. Notez l'emplacement de ces éléments sur une vraie table périodique. Sur la table périodique hypothétique considérée dans cette question, seul l'élément c est à l'emplacement adéquat pour être considéré comme un métalloïde.

16. D. Les choix A à C décrivent des non-métaux.

17. D. Les choix A et C sont justes. Les métaux alcalins réagissent violemment avec l'eau. Un exemple en est la réaction violente du sodium dans de l'eau. Les métaux alcalins ont également une électronégativité basse.

18. D. Les choix A et C sont justes. Comme il a été exposé précédemment, les métalloïdes possèdent certaines propriétés des métaux et certaines propriétés des non-métaux. Cependant, les éléments du groupe IIIB sont des métaux de transition, pas des métalloïdes.

19. B. Les éléments de transition sont des métaux. Les autres choix sont justes.

20. A. Les éléments paramagnétiques sont des substances qui tendent à se déplacer dans un champ magnétique. Ils ont également tendance à avoir un ou plusieurs électrons non appariés. La plupart des métaux de transition et de leurs composés se trouvant dans des états d'oxydation qui comportent des sous-couches électroniques internes incomplètes, sont paramagnétiques.

QUESTIONS DE RÉVISION

NA

Section I : Les propriétés chimiques des éléments

La structure atomique

1. L'élément X a un nombre atomique de 7 et une masse atomique de 13. L'élément X a :

- A. 6 protons.
- B. 6 électrons.
- C. 6 neutrons.
- D. A et B.

Afficher la réponse

1. C. Le nombre atomique donne le nombre de protons et d'électrons contenus dans l'atome neutre. La masse atomique est la somme du nombre de protons et de neutrons. Cet élément particulier a 7 protons, 7 électrons et $(13 - 7)$, soit 6 neutrons.

2. La masse atomique du sodium est 22,989 g/mol. Cette masse atomique n'est pas un nombre entier à cause :

- A. De la direction du spin.
- B. Des isotopes.

C. D'une densité inégale.

D. Des quanta.

Afficher la réponse

2. B. Les masses atomiques ne sont pas des entiers parce que beaucoup d'éléments ont des isotopes. Les isotopes sont des atomes ayant le même nombre de protons mais un nombre différent de neutrons comparé à l'élément. Par exemple, les trois formes de l'hydrogène sont le protium (1 proton, 1 électron), le deutérium (1 proton, 1 neutron, 1 électron), le tritium (1 proton, 2 neutrons, 1 électron). Quand les nombres relatifs de ces formes de l'hydrogène sont multipliés par leurs poids atomiques, la valeur moyenne du poids atomique de l'hydrogène s'avère légèrement supérieure à 1.

3. À mesure que les électrons s'éloignent du noyau :

A. L'énergie cinétique augmente.

B. L'énergie potentielle augmente.

C. L'énergie cinétique reste constante.

D. L'énergie potentielle reste constante.

Afficher la réponse

3. B. Une plus grande séparation des charges positives et négatives a lieu à mesure que les électrons s'éloignent du noyau chargé positivement.

4. Comment les électrons et les protons peuvent-ils se comparer en masse et en quantité de charge ?

A. Même masse, même charge.

B. Masse différente, même charge.

C. Même masse, charge différente.

D. Masse différente, charge différente.

Afficher la réponse

4. B. Les électrons sont beaucoup plus petits que les protons ou les neutrons mais ils ont la même valeur de charge (même valeur absolue de la charge).

5. Lequel est le nombre quantique principal ?

A. l

B. s

C. n

D. m

Afficher la réponse

5. C. Le nombre quantique « l » est le nombre quantique de moment angulaire. Le symbole « s » représente le nombre quantique de spin et « m » est le nombre quantique magnétique. Seul le choix C est juste, « n » étant le nombre quantique principal.

6. Le nombre quantique l se réfère, dans l'électron, à son :

- A. Niveau d'énergie.
- B. Spin.
- C. Orientation magnétique.
- D. Moment angulaire.

Afficher la réponse

6. D. Le nom de ce nombre quantique explique sa signification. Le nombre quantique « l » indique le moment angulaire d'un électron.

7. Quel énoncé est faux ?

- A. Les valeurs de l s'échelonnent de 0 à $(n-1)$.
- B. Le nombre de valeurs possibles de l décrit le nombre de sous-couches dans une couche (*shell*, en anglais)
- C. Les quatre premières sous-couches qui correspondent à $l = 0, 1, 2$ et 3 sont s, p, d et f.
- D. Dans la couche $n = 2$, il y a 1 souscouche.

Afficher la réponse

7. D. Dans la seconde couche, il y a deux sous-couches. Ces sous-couches sont les sous-couches s et p. Les choix A, B et C sont des descriptions justes du nombre quantique de moment angulaire.

8. Qu'est-ce que le nombre quantique magnétique *ne fait* pas :

- A. Décrire le spin de l'électron.
- B. Préciser les orbitales particulières dans les sous-couches.
- C. Avoir des valeurs entre -1 et $+1$.
- D. Suggérer qu'il y a toujours un nombre impair d'orbitales dans une sous-couche.

Afficher la réponse

8. A. Les choix B, C et D sont des descriptions justes du nombre quantique magnétique. Le choix A décrit le nombre quantique de spin.

9. L'élément carbone a un nombre atomique de 6. Quelle est la valeur des nombres quantiques n et l pour l'orbitale la plus remplie ?

- A. $n = 1, l = 2$.
- B. $n = 2, l = 2$.

C. $n = 1, l = 1$.

D. $n = 2, l = 1$.

Afficher la réponse

9. D. Le carbone a un nombre atomique de 6 et une configuration électronique de $1s^2, 2s^2, 2p^2$. Donc, les électrons sont sur la deuxième couche ($n = 2$) et deux sous-couches se trouvent sur la couche la plus externe ($l = 1$). Rappelez-vous que seule la plus grande valeur de l est donnée. Les valeurs de l sont 0 et 1 mais seule la valeur la plus grande de l , la valeur 1, est notée.

10. Un élément possède une configuration électronique $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$. Quel est le nombre atomique de cet élément ?

A. 16

B. 12

C. 14

D. Il n'y a pas assez d'informations pour le déterminer.

Afficher la réponse

10. A. Additionnez les électrons. Pour cet élément, le nombre d'électrons est égal au nombre de protons et la somme des électrons est équivalente au nombre atomique.

11. Quelle proposition n'est pas concernée par le nombre quantique de spin ?

A. Les électrons d'orbitale ont des spins opposés.

B. Les valeurs de s sont $+1/2$ ou $-1/2$.

C. Les deux électrons en rotation de spin donnent naissance à des champs magnétiques.

D. Aucune des propositions ci-dessus.

Afficher la réponse

11. D. Les choix A à C décrivent correctement le nombre quantique de spin. Donc, le bon choix est D.

12. La sous-couche f contient :

A. 3 orbitales.

B. 5 orbitales.

C. 7 orbitales.

D. 9 orbitales.

Afficher la réponse

12. C. La sous-couche s contient une orbitale, la p a 3 orbitales, la d a 5 orbitales et la f a 7 orbitales.

13. Les électrons ne peuvent être localisés dans l'espace à aucun moment du temps. Cependant, les orbitales décrivent des régions de probabilité de trouver les électrons. L'orbitale qui *n'est pas* correctement associée à sa forme est :

A.s, symétrique sphérique.

B.p, en forme d'haltère.

C.d, symétrique sphérique.

D. A et B.

Afficher la réponse

13. C. En terme de forme, les sous-couches s sont symétriques sphériques, les orbitales p ont une forme d'haltère et les orbitales d ont quatre lobes.

14. Les électrons remplissent les sous-cou-ches dans l'ordre de :

A. Distance décroissante du noyau.

B. Énergie croissante.

C. Distance croissante du noyau.

D. B et C.

Afficher la réponse

14. D. Le choix A n'est pas juste parce que les électrons remplissent les sous-couches dans l'ordre d'énergie croissante. Les choix B et C sont justes. Donc, le bon choix est D.

15. Quel principe, ou règle, affirme que seuls deux électrons peuvent occuper une orbitale ?

A. Le principe d'incertitude de Heisenberg.

B. La règle de Hund.

C. Le principe d'exclusion de Pauli.

D. Aucune des réponses précédentes.

Afficher la réponse

15. C. Le principe d'incertitude de Heisenberg affirme qu'il est impossible de connaître précisément en même temps la vitesse et la position d'un électron. La règle de Hund dit que les électrons occupent chaque orbitale d'un type donné un à un et avec des spins identiques avant que tout appariement d'électrons de spin opposé puisse se produire sur ces orbitales. Le choix C, le principe d'exclusion de Pauli, est la réponse juste.

16. Quand un atome est le plus stable, combien d'électrons a-t-il sur sa couche de valence ?

A. 4

B. 6

C. 8

D. 10

Afficher la réponse

16. C. Les atomes ont leur stabilité maximale quand ils contiennent 8 électrons sur leur couche de valence.

17. Le potassium a un nombre atomique de 19. Quelle configuration électronique décrit un état excité du potassium ?

- A. $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$
- B. $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^7$
- C. $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6$
- D. $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5, 4s^2$

Afficher la réponse

17. D. Dans leur état excité, les atomes ont leurs électrons de leurs orbitales inférieures propulsés vers des orbitales d'énergie plus élevée. Le choix A montre l'état de base ou état d'énergie le plus bas du potassium. Le choix B montre 7 électrons sur l'orbitale p qui ne peut en contenir que 6. Le choix C n'a que 18 électrons et non les 19 électrons du potassium. Le choix D montre un des électrons de 3p propulsé sur l'orbitale d'énergie plus élevée, la 4s.

18. Quand un électron retourne à son état de base, il libère :

- A. Des particules alpha.
- B. Des particules bêta.
- C. Des protons.
- D. Des photons.

Afficher la réponse

18. D. Les particules alpha sont des noyaux d'hélium et les particules bêta sont des électrons. Seuls des photons sont libérés si les électrons se déplacent d'orbitales d'énergie plus élevée vers des orbitales d'énergie moins élevée.

19. Quelle sous-couche a l'ordre juste d'énergie croissante ?

- A. 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 5s
- B. 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 5s, 4d
- C. 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d
- D. 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 4d, 5s

Afficher la réponse

19. C. L'ordre de remplissage des sous-couches par les électrons est 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, etc.

20. Quelle sous-couche a un nombre quantique principal de 4 et un nombre quantique de moment angulaire de 2 ?

- A. 4s
- B. 2p
- C. 4f
- D. 4d

Afficher la réponse

20. D. Si $n = 4$, la sous-couche doit être une 4s, 4p, 4d ou une 4f. Si $l = 2$, les valeurs de l vont de 0 à 2 (0, 1, 2) ; et la valeur $l = 2$ correspond à la troisième sous-couche de la 4^e couche, la sous-couche 4d. Si $l = 1$, la sous-couche serait 4p et, si $l = 0$, la souscouche serait 4s.

SOLUTIONS

NA

La structure atomique

1. C. Le nombre atomique donne le nombre de protons et d'électrons contenus dans l'atome neutre. La masse atomique est la somme du nombre de protons et de neutrons. Cet élément particulier a 7 protons, 7 électrons et $(13 - 7)$, soit 6 neutrons.

2. B. Les masses atomiques ne sont pas des entiers parce que beaucoup d'éléments ont des isotopes. Les isotopes sont des atomes ayant le même nombre de protons mais un nombre différent de neutrons comparé à l'élément. Par exemple, les trois formes de l'hydrogène sont le protium (1 proton, 1 électron), le deutérium (1 proton, 1 neutron, 1 électron), le tritium (1proton, 2 neutrons, 1 électron). Quand les nombres relatifs de ces formes de l'hydrogène sont multipliés par leurs poids atomiques, la valeur moyenne du poids atomique de l'hydrogène s'avère légèrement supérieure à 1.

3. B. Une plus grande séparation des charges positives et négatives a lieu à mesure que les électrons s'éloignent du noyau chargé positivement.

4. B. Les électrons sont beaucoup plus petits que les protons ou les neutrons mais ils ont la même valeur de charge (même valeur absolue de la charge).

5. C. Le nombre quantique « l » est le nombre quantique de moment angulaire. Le symbole « s » représente le nombre quantique de spin et « m » est le nombre quantique magnétique. Seul le choix C est juste, « n » étant le nombre quantique principal.

6. D. Le nom de ce nombre quantique explique sa signification. Le nombre quantique « l » indique le moment angulaire d'un électron.

7. D. Dans la seconde couche, il y a deux sous-couches. Ces sous-couches sont les sous-couches s et p. Les choix A, B et C sont des descriptions justes du nombre quantique de moment angulaire.

8. A. Les choix B, C et D sont des descriptions justes du nombre quantique magnétique. Le choix A décrit le nombre quantique de spin.

9. D. Le carbone a un nombre atomique de 6 et une configuration électronique de $1s^2, 2s^2, 2p^2$. Donc, les électrons sont sur la deuxième couche ($n = 2$) et deux sous-couches se trouvent sur la couche la plus externe ($l = 1$). Rappelez-vous que seule la plus grande valeur de l est donnée. Les valeurs de l sont 0 et 1 mais seule la valeur la plus grande de l , la valeur 1, est notée.
10. A. Additionnez les électrons. Pour cet élément, le nombre d'électrons est égal au nombre de protons et la somme des électrons est équivalente au nombre atomique.
11. D. Les choix A à C décrivent correctement le nombre quantique de spin. Donc, le bon choix est D.
12. C. La sous-couche s contient une orbitale, la p a 3 orbitales, la d a 5 orbitales et la f a 7 orbitales.
13. C. En terme de forme, les sous-couches s sont symétriques sphériques, les orbitales p ont une forme d'haltère et les orbitales d ont quatre lobes.
14. D. Le choix A n'est pas juste parce que les électrons remplissent les sous-couches dans l'ordre d'énergie croissante. Les choix B et C sont justes. Donc, le bon choix est D.
15. C. Le principe d'incertitude de Heisenberg affirme qu'il est impossible de connaître précisément en même temps la vitesse et la position d'un électron. La règle de Hund dit que les électrons occupent chaque orbitale d'un type donné un à un et avec des spins identiques avant que tout appariement d'électrons de spin opposé puisse se produire sur ces orbitales. Le choix C, le principe d'exclusion de Pauli, est la réponse juste.
16. C. Les atomes ont leur stabilité maximale quand ils contiennent 8 électrons sur leur couche de valence.
17. D. Dans leur état excité, les atomes ont leurs électrons de leurs orbitales inférieures propulsés vers des orbitales d'énergie plus élevée. Le choix A montre l'état de base ou état d'énergie le plus bas du potassium. Le choix B montre 7 électrons sur l'orbitale p qui ne peut en contenir que 6. Le choix C n'a que 18 électrons et non les 19 électrons du potassium. Le choix D montre un des électrons de 3p propulsé sur l'orbitale d'énergie plus élevée, la 4s.
18. D. Les particules alpha sont des noyaux d'hélium et les particules bêta sont des électrons. Seuls des photons sont libérés si les électrons se déplacent d'orbitales d'énergie plus élevée vers des orbitales d'énergie moins élevée.
19. C. L'ordre de remplissage des sous-couches par les électrons est $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p$, etc.
20. D. Si $n = 4$, la sous-couche doit être une 4s, 4p, 4d ou une 4f. Si $l = 2$, les valeurs de l vont de 0 à 2 (0, 1, 2) ; et la valeur $l = 2$ correspond à la troisième sous-couche de la 4^e couche, la sous-couche 4d. Si $l = 1$, la sous-couche serait 4p et, si $l = 0$, la souscouche serait 4s.

QUESTIONS DE RÉVISION

NA

Section I : Les propriétés chimiques des éléments

Les réactions chimiques. Les composés chimiques.

1. Combien de moles représentent 40,1 g de MgSO_4 ?

A. 0,25 mol

B. 0,33 mol

C. 0,50 mol

D. 0,67 mol

Afficher la réponse

1. B. Reportez-vous au calcul suivant.

2. Combien de grammes y a-t-il dans 0,4 mol de CaCO_3 ?

A. 20 g

B. 30 g

C. 40 g

D. 50 g

Afficher la réponse

2. C. Examinez le calcul suivant.

3. Quel est approximativement le pourcentage, en poids, de l'oxygène dans AgNO_3 ?

A. 22

B. 24

C. 28

D. 32

Afficher la réponse

3. C. Reportez-vous au calcul suivant.

4. La composition en pourcentage d'un composé est donnée ci-après. Quelle est la formule empirique du composé ? C = 15,8 S = 42,1 N = 36,8 H = 5,3

A. $\text{N}_3\text{H}_2\text{CS}$

B. $\text{N}_2\text{H}_2\text{C}_3\text{S}$

C. $\text{NH}_2\text{C}_3\text{S}$

D. $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$

Afficher la réponse

4. D. Le calcul pour déterminer la formule empirique est donné ci-après. Supposons qu'il y a 100 g de composé. Cela donnerait 15,8 g C, 42,1 g S, 36,8 g N et 5,3 g H.

Donc, le composé est : $C_{1,3}S_{1,3}N_{2,6}H_{5,3}$

Divisez chacun par 1,3 :

= $C_1S_1N_2H_4$ ou en réarrangeant : N_2H_4CS

5. Un composé a une composition en pourcentage donnée ci-après. C = 49,3 O = 43,8 H = 6,9 Si le poids moléculaire du composé est 219 g/mol, quelle est la formule moléculaire du composé ?

A. $C_3O_2H_3$

B. $C_2O_2H_5$

C. $C_3O_2H_5$

D. Aucune des réponses ci-dessus.

Afficher la réponse

5. D. Supposons qu'il y ait 100 g de composé.

Donc, le composé est $C_{4,1}O_{2,7}H_{6,9}$

Divisez chacun par 2,7 :

$C_{1,5}O_1H_{2,5}$

Multipliez par 2 :

$C_3O_2H_5$

Ce composé pèse 73 g/mole. C'est trois fois moins que le poids moléculaire du composé inconnu qui est 219. Donc, multipliez par 3 pour obtenir la formule moléculaire :

$C_9O_6H_{15}$

6. Le nombre d'Avogadro est :

A. Le nombre d'atomes dans 1 g de poids atomique de n'importe quel élément.

B. Approximativement $6,02 \times 10^{23}$.

C. Le nombre de molécules dans un composé.

D. Les choix A et B.

Afficher la réponse

6. D. Le nombre d'Avogadro est approximativement égal à $6,02 \times 10^{23}$. C'est le nombre d'atomes présent dans 1 gramme de poids atomique de n'importe quel élément.

7. Lequel de ces énoncés, à propos des formules chimiques, *n'est pas vrai* ?

A. La formule moléculaire peut être déduite de la formule empirique et du poids moléculaire.

B. La formule moléculaire peut être identique à la formule empirique.

C. La formule empirique peut être déduite de la formule moléculaire.

D. Aucune des réponses ci-dessus.

Afficher la réponse

7. D. Puisque la formule empirique est la formule la plus simple pour un composé, la formule véritable ou formule moléculaire peut être déduite de la formule empirique et du poids moléculaire du composé. La formule véritable - ou formule moléculaire - peut être équivalente à la formule la plus simple - ou formule empirique. La formule véritable, ou moléculaire, peut être réduite en formule empirique. Par exemple la formule moléculaire $C_3H_6O_6$ se réduit en CH_2O_2 ou formule empirique.

8. Un composé a été analysé. On lui a trouvé une masse de X grammes et un poids moléculaire de Y grammes. Combien de molécules du composé sont-elles présentes ? (Considérez que le nombre d'Avogadro = A.)

A. XYA

B. X/YA

C. XY/A

D. XA/Y

Afficher la réponse

8. D. Calculez d'abord le nombre de moles du composé.

Multipliez ensuite le nombre de moles par le nombre d'Avogadro = XA/Y.

SOLUTIONS

NA

Les réactions chimiques. Les composés chimiques.

1. B. Reportez-vous au calcul suivant.

2. C. Examinez le calcul suivant.

3. C. Reportez-vous au calcul suivant.

4. D. Le calcul pour déterminer la formule empirique est donné ci-après. Supposons qu'il y a 100 g de composé. Cela donnerait 15,8 g C, 42,1 g S, 36,8 g N et 5,3 g H.

Donc, le composé est : $C_{1,3}S_{1,3}N_{2,6}H_{5,3}$

Divisez chacun par 1,3 :

= $C_1S_1N_2H_4$ ou en réarrangeant : N_2H_4CS

5. D. Supposons qu'il y ait 100 g de composé.

Donc, le composé est $C_{4,1}O_{2,7}H_{6,9}$

Divisez chacun par 2,7 :

$C_{1,5}O_1H_{2,5}$

Multipliez par 2 :

$C_3O_2H_5$

Ce composé pèse 73 g/mole. C'est trois fois moins que le poids moléculaire du composé inconnu qui est 219. Donc, multipliez par 3 pour obtenir la formule moléculaire :

$C_9O_6H_{15}$

6. D. Le nombre d'Avogadro est approximativement égal à $6,02 \times 10^{23}$. C'est le nombre d'atomes présent dans 1 gramme de poids atomique de n'importe quel élément.

7. D. Puisque la formule empirique est la formule la plus simple pour un composé, la formule véritable ou formule moléculaire peut être déduite de la formule empirique et du poids moléculaire du composé. La formule véritable - ou formule moléculaire - peut être équivalente à la formule la plus simple - ou formule empirique. La formule véritable, ou moléculaire, peut être réduite en formule empirique. Par exemple la formule moléculaire $C_3H_6O_6$ se réduit en CH_2O_2 ou formule empirique.

8. D. Calculez d'abord le nombre de moles du composé.

Multipliez ensuite le nombre de moles par le nombre d'Avogadro = XA/Y .

QUESTIONS DE RÉVISION

NA

Section I : Les propriétés chimiques des éléments

Les réactions chimiques. La stœchiométrie

1. La somme des coefficients de l'équation suivante, lorsqu'elle est équilibrée, est : $\text{Hg} + \text{HCl} \rightarrow \text{HgCl}_2 + \text{H}_2$

A. 1

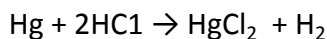
B. 3

C. 4

D. 5

Afficher la réponse

1. D. Voici l'équation équilibrée :



2. Quel est le coefficient placé devant Mg(OH)_2 dans l'équation suivante, lorsqu'elle est équilibrée ? $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Mg(OH)}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4$

A. 1

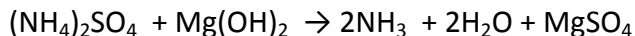
B. 2

C. 3

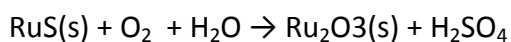
D. 4

Afficher la réponse

2. A. Voici l'équation équilibrée :



Utilisez les informations suivantes pour les questions 3 à 6.



3. La somme des coefficients de la réaction équilibrée est (pas de coefficients fractionnels) :

A. 13

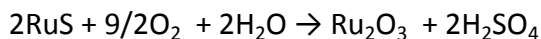
B. 18

C. 23

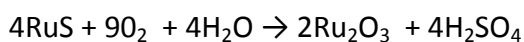
D. 28

Afficher la réponse

3. C. Voici l'équation équilibrée :



Éliminez les coefficients fractionnels en multipliant tout par 2 :



La somme de ces coefficients est 23.

4. Si la précédente réaction est conduite dans les conditions STP et que 22,4 litres d'O₂ réagissent avec 67 g de RuS, combien de grammes de H₂SO₄ sont-ils produits (en supposant qu'il y ait un excès d'H₂O) ?

- A. 36 g
- B. 44 g
- C. 54 g
- D. 66 g

Afficher la réponse

4. B. Examinez le calcul suivant :

22,4 l d'O₂ en conditions STP = 1 mol d'O₂

Puisque 4 molécules de RuS se combinent avec 9 molécules d'O₂, étant donné 1 mol d'O₂ et 0,5 mol de RuS, O₂ est le réactif limitant.

Écrivez le quotient :

réactif limitant

quotient molaire :
$$\frac{9\text{O}_2}{4\text{RuS}} = \frac{1\text{mol O}_2}{x\text{mol de RuS}}$$

$x = 4/9 \text{ mol RuS}$

Puisque RuS et H₂SO₄ sont dans le même rapport, 4/9 mol H₂SO₄ est produite.

$4/9 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \times 98 \text{ g/mol} = 44 \text{ g.}$

5. Si 7 moles de RuS sont utilisées dans la réaction, quel nombre maximum de moles de Ru₂O₃ peut être produit ?

- A. 2,5 mol
- B. 3,0 mol
- C. 3,5 mol
- D. 2,14 mol

Afficher la réponse

5. C. Écrivez le quotient et résolvez :

$x = 3,5 \text{ mol}$

6. Si 49 g de H_2SO_4 doivent être produits, quel est le volume d' O_2 qui doit être utilisé dans la réaction (en supposant des conditions STP) ?

A. 20,4 l

B. 25,2 l

C. 27,8 l

D. 29,8 l

Afficher la réponse

6. B. Examinez le calcul :

Si 0,5 mol H_2SO_4 est produite, écrivez un quotient pour trouver l' O_2 consommé.

Répondez aux questions 7 à 10 en vous basant sur la réaction décrite cidessous.

Quand l'aluminium métal réagit avec l'oxyde ferrique (Fe_2O_3), un déplacement de la réaction se produit et deux produits sont formés. Un des produits est le fer métallique.

7. La somme des coefficients des produits de la réaction équilibrée est :

A. 2

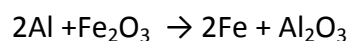
B. 3

C. 4

D. 5

Afficher la réponse

7. B. Écrivez une équation et équilibrez-la :



La somme des coefficients des produits est 3.

8. Si 0,1 mol d'Al est amenée à réagir avec 0,1 mol de Fe_2O_3 , combien de moles de fer seront-elles produites ?

A. 0,05 mol.

B. 0,075 mol.

C. 0,10 mol.

D. 0,15 mol.

Afficher la réponse

8. C. Identifiez quel est le réactif limitant. Dans ce problème, Al est le réactif limitant parce que 2 atomes d'Al sont nécessaires, en combinaison avec 1 molécule d'oxyde ferrique, pour former des produits. Si l'on démarre avec un nombre égal de moles de chaque réactif, l'Al sera épuisé le premier. Si 0,1 mole de ce dernier est utilisée, 0,1 mole de Fe sera produite puisque la proportion des coefficients molaires pour Al et Fe est le même (1/1).

9. Quel est le réactif limitant dans cette réaction ?

- A. Al.
- B. Fe.
- C. Fe_2O_3 .
- D. Al_2O_3 .

Afficher la réponse

9. A. Déjà expliqué plus haut.

10. Combien de grammes d'oxyde d'aluminium sont-ils produits ?

- A. 15,4 g.
- B. 10,2 g.
- C. 5,1 g.
- D. 3,2 g.

Afficher la réponse

10. C. Examinez le calcul suivant :

$$x = 0,05 \text{ mol}$$

$$\text{Donc, } (0,05 \text{ mol})(102 \text{ g/mol}) = 5,1 \text{ g}$$

11. L'oxydation est :

- A. Un gain d'électrons.
- B. Une perte d'électrons.
- C. Un gain de protons.
- D. Une perte de protons.

Afficher la réponse

11. B. L'oxydation se définit comme une perte d'électrons.

12. Un agent réducteur :

- A. Est oxydé.
- B. Est réduit.
- C. Gagne des électrons.
- D. Est oxydé et gagne des électrons.

Afficher la réponse

12. A. Un agent réducteur réduit un composé et devient lui-même oxydé.

13. Au cours de la réaction suivante : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$

- A. Cu_{2+} est oxydé.
- B. Cu^{2+} est réduit.
- C. Cu^{2+} est neutralisé.
- D. Cu^{2+} est réduit et neutralisé.

Afficher la réponse

13. D. Cu^{+2} gagne des électrons et a sa charge neutralisée.

14. Dans une réaction chimique, un composé X accepte une paire d'électrons de:

- A. L'agent oxydant.
- B. L'agent réducteur.
- C. L'accepteur de protons.
- D. L'agent oxydant et de l'agent réducteur.

Afficher la réponse

14. B. Accepter des électrons réduit un composé. Un agent réducteur réduit d'autres composés (donne des électrons) et devient lui-même oxydé.

15. Quel est l'état d'oxydation du soufre dans l'acide sulfurique ?

- A. + 10.
- B. + 6.
- C. -4.
- D. -6.

Afficher la réponse

15. B. La charge nette de ce composé est 0. L'hydrogène a un état d'oxydation habituel de + 1 alors que chaque atome d'oxygène a un nombre d'oxydation de - 2.

16. Quel est l'état d'oxydation du Cr dans le composé $\text{HCr}_2\text{O}_4\text{Cl}$?

- A. +4.
- B. +6.
- C. +8.
- D. +5.

Afficher la réponse

16. A. H est + 1, O est – 2, Cl est – 1. Le Cr doit avoir un nombre d'oxydation de + 4.

17. La somme des coefficients des produits de la réaction équilibrée suivante est (supposée en solution acide) : $\text{Fe}^{+2} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{+3}$

- A. 7.
- B. 9.
- C. 11.
- D. Aucune de ces réponses.

Afficher la réponse

17. D. L'équation équilibrée, en milieu acide, est donnée ci-après. Utilisez les demiréactions :

La somme des coefficients de la réaction équilibrée est 36.

18. La somme des coefficients des produits de la réaction équilibrée suivante est (supposée en solution acide) : $\text{MnO}_4^- + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$

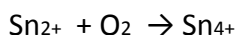
- A. 10.
- B. 14.
- C. 16.
- D. 20.

Afficher la réponse

18. D. Le calcul d'une équation équilibrée est donné ci-après. Utilisez les demi-réactions :

Dans l'équation précédente, pour éliminer les électrons, multipliez par un multiple commun de 4 et de 5. Donc, la somme des produits (coefficients) est $11 + 4 + 5 = 20$.

Équilibrez la réaction suivante et répondez aux questions 19 et 20, basées sur la réaction équilibrée.



19. Si 64 g de gaz O_2 réagissent dans le sens de la réaction directe, combien de moles d'eau sont-elles produites ?

- A. 2 mol.
- B. 3 mol.
- C. 4 mol.
- D. 5 mol.

Afficher la réponse

19. C. Cette équation est difficile à équilibrer. Supposez que l'on soit en milieu acide et utilisez la formation d'eau comme une des demi-réactions :

(Dans cette réaction, O_2 doit produire quelque chose. Équilibrez l'oxygène en ajoutant de l'eau.)

20. Combien de moles de Sn^{4+} sont-elles produites à partir d'une mole de Sn^{2+} et d' O_2 et d' H^+ en excès ?

- A. 1/2 mol.
- B. 1 mol.
- C. 1 1/2 mol.
- D. 2 mol.

Afficher la réponse

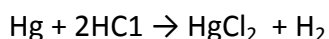
20. B. Observez les quotients molaires de Sn^{4+} et de Sn^{2+} . Dans l'équation équilibrée, leurs proportions sont les mêmes. Donc, le nombre de moles de Sn^{2+} comme réactif = le nombre de moles de Sn^{4+} comme produit.

SOLUTIONS

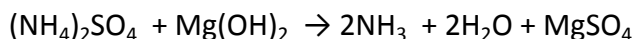
NA

Les réactions chimiques. La stœchiométrie

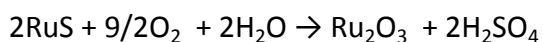
1. D. Voici l'équation équilibrée :



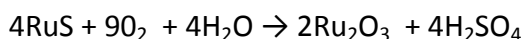
2. A. Voici l'équation équilibrée :



3. C. Voici l'équation équilibrée :



Éliminez les coefficients fractionnels en multipliant tout par 2 :



La somme de ces coefficients est 23.

4. B. Examinez le calcul suivant :

22,4 l d'O₂ en conditions STP = 1 mol d'O₂

Puisque 4 molécules de RuS se combinent avec 9 molécules d'O₂, étant donné 1 mol d'O₂ et 0,5 mol de RuS, O₂ est le réactif limitant.

Écrivez le quotient :

réactif limitant

quotient molaire :
$$\frac{9\text{O}_2}{4\text{RuS}} = \frac{1\text{mol O}_2}{x\text{mol de RuS}}$$

$$x = 4/9 \text{ mol RuS}$$

Puisque RuS et H₂SO₄ sont dans le même rapport, 4/9 mol H₂SO₄ est produite.

$$4/9 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \times 98 \text{ g/mol} = 44 \text{ g.}$$

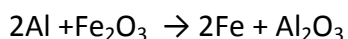
5. C. Écrivez le quotient et résolvez :

$$x = 3,5 \text{ mol}$$

6. B. Examinez le calcul :

Si 0,5 mol H₂SO₄ est produite, écrivez un quotient pour trouver l'O₂ consommé.

7. B. Écrivez une équation et équilibrez-la :



La somme des coefficients des produits est 3.

8. C. Identifiez quel est le réactif limitant. Dans ce problème, Al est le réactif limitant parce que 2 atomes d'Al sont nécessaires, en combinaison avec 1 molécule d'oxyde ferrique, pour former des produits. Si l'on démarre avec un nombre égal de moles de chaque réactif, l'Al sera épuisé le premier. Si 0,1 mole de ce dernier est utilisée, 0,1 mole de Fe sera produite puisque la proportion des coefficients molaires pour Al et Fe est le même (1/1).

9. A. Déjà expliqué plus haut.

10. C. Examinez le calcul suivant :

$$x = 0,05 \text{ mol}$$

$$\text{Donc, } (0,05 \text{ mol})(102 \text{ g/mol}) = 5,1 \text{ g}$$

11. B. L'oxydation se définit comme une perte d'électrons.

12. A. Un agent réducteur réduit un composé et devient lui-même oxydé.

13. D. Cu^{+2} gagne des électrons et a sa charge neutralisée.

14. B. Accepter des électrons réduit un composé. Un agent réducteur réduit d'autres composés (donne des électrons) et devient lui-même oxydé.

15. B. La charge nette de ce composé est 0. L'hydrogène a un état d'oxydation habituel de + 1 alors que chaque atome d'oxygène a un nombre d'oxydation de - 2.

16. A. H est + 1, O est - 2, Cl est - 1. Le Cr doit avoir un nombre d'oxydation de + 4.

17. D. L'équation équilibrée, en milieu acide, est donnée ci-après. Utilisez les demiréactions :

La somme des coefficients de la réaction équilibrée est 36.

18. D. Le calcul d'une équation équilibrée est donné ci-après. Utilisez les demi-réactions :

Dans l'équation précédente, pour éliminer les électrons, multipliez par un multiple commun de 4 et de 5. Donc, la somme des produits (coefficients) est $11 + 4 + 5 = 20$.

19. C. Cette équation est difficile à équilibrer. Supposez que l'on soit en milieu acide et utilisez la formation d'eau comme une des demi-réactions :

(Dans cette réaction, O_2 doit produire quelque chose. Équilibrez l'oxygène en ajoutant de l'eau.)

20. B. Observez les quotients molaires de Sn^{4+} et de Sn^{2+} . Dans l'équation équilibrée, leurs proportions sont les mêmes. Donc, le nombre de moles de Sn^{2+} comme réactif = le nombre de moles de Sn^{4+} comme produit.

Révision des règles d'équilibration des solutions basiques

1. Assignez des nombres d'oxydation à tous les éléments impliqués dans la réaction.

2. Convertissez l'équation globale en deux demi-réactions. (L'une est une équation d'oxydation et l'autre, une équation de réduction.)

3. Équilibrez tous les symboles, excepté H et O, avec des coefficients provisoires.
4. Ajoutez « x » fois H_2O du côté qui a « x » fois d'O en trop.
5. Ajoutez « x » fois H_2O du côté qui a « x » fois trop peu d'H (L'HYDROGÈNE DE L'ÉQUATION ORIGINALE).
6. Équilibrez H et O en ajoutant OH^- .
7. Utilisez e^- pour équilibrer les charges.
8. Multipliez pour égaliser le nombre d' e^- .
9. Additionnez les équations en éliminant les doublons.
10. Vérifiez l'ensemble.

Révision des règles d'équilibration des solutions acides*

1. Assignez des nombres d'oxydation à tous les éléments impliqués dans la réaction.
2. Convertissez l'équation globale en deux demi-réactions. (L'une est une équation d'oxydation et l'autre, une équation de réduction.)
3. Équilibrez tous les symboles, excepté H et O, avec des coefficients provisoires.
4. Utilisez H_2O pour équilibrer O.
5. Utilisez H^+ pour équilibrer H.
6. Utilisez e^- pour équilibrer les charges.
7. Multipliez pour égaliser le nombre d' e^- .
8. Additionnez les équations en éliminant les doublons.
9. Vérifiez l'ensemble.

QUESTIONS DE RÉVISION

NA

Section I : Les propriétés chimiques des éléments

Les phases condensées et la liaison chimique

1. Une liaison ionique se forme quand :
 - A. Il y a un transfert d'électrons entre deux atomes.
 - B. La différence d'électronégativité entre les deux atomes est supérieure à 1,7.
 - C. Les orbitales de valence ont besoin d'être remplies.
 - D. Toutes les réponses ci-dessus sont justes.

Afficher la réponse

1. D. Les choix A, B et C décrivent les conditions dans lesquelles les liaisons ioniques se forment.

2. Les liaisons covalentes :

A. Comprennent le partage d'électrons de sorte que chaque atome acquiert la configuration d'un gaz rare.

B. Sont plus fortes que les liaisons ioniques.

C. Peuvent être polaires ou non polaires.

D. A et C.

Afficher la réponse

2. D. Les choix A et C sont justes. Les liaisons ioniques sont considérées comme plus fortes que les liaisons covalentes. Les composés liés par des liaisons covalentes qui impliquent un partage inégal des électrons dû à des différences d'électronégativité entre les atomes sont appelés composés covalents polaires. Lorsqu'il y a peu ou pas de différence d'électronégativité entre les atomes impliqués dans la liaison, c'est une liaison covalente non polaire.

3. Les substances moléculaires liées par liaison covalente sont habituellement :

A. De bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

B. Malléables.

C. Des substances à point de fusion plus élevé que les solides ioniques.

D. Rencontrées uniquement en phases liquide ou gazeuse.

Afficher la réponse

3. B. Les substances liées par covalence sont de mauvais conducteurs, sont des substances à point de fusion plus bas que les substances ioniques et peuvent être rencontrées en phase solide, liquide ou gazeuse.

4. Quel atome ne serait pas lié à l'hydrogène par une liaison hydrogène ?

A. O.

B. F.

C. N.

D. S.

Afficher la réponse

4. D. N, F et O sont les plus souvent rencontrés dans les liaisons hydrogène.

5. Pourquoi H_2O a-t-elle un point d'ébullition étonnamment élevé, comparé à H_2S ?

A. Les molécules d' H_2O s'organisent en une structure plus ordonnée qu' H_2S .

B. À cause des forces de Van der Waals.

C. À cause de liaisons hydrogène.

D. Aucune des réponses ci-dessus : H_2O a un point d'ébullition à peu près équivalent à H_2S .

Afficher la réponse

5. C. Les molécules polaires ont un point d'ébullition élevé en raison de l'interaction polaire. La liaison-H est une interaction polaire comprenant la formation, par l'hydrogène, de liaisons avec des atomes électronégatifs comme O, F et N. Cela explique le point d'ébullition élevé de l'eau, des alcools, etc.

6. Les forces d'attraction faibles entre des molécules non polaires sont dues à la formation de dipôles temporaires entre molécules non polaires adjacentes. Ces forces sont appelées :

A. Forces covalentes non polaires.

B. Forces de liaison hydrogène.

C. Forces hydrophobes.

D. Forces de Van der Waals.

Afficher la réponse

6. D. Cette réponse est la définition des forces de Van der Waals.

7. Quelle force est intermoléculaire ?

A. Les interactions dipôle-dipôle.

B. La liaison ionique.

C. La liaison covalente coordonnée.

D. B et C.

Afficher la réponse

7. A. Les forces intermoléculaires sont ces forces entre les molécules. Les interactions dipôle-dipôle ont lieu (habituellement) entre des molécules différentes alors que les liaisons ioniques et les liaisons covalentes coordonnées assurent la cohésion moléculaire. Les liaisons covalentes coordonnées se forment quand une paire d'électrons est échangée entre atomes mais, dans ce cas, le même atome fournit les deux électrons de la paire.

8. La force la plus puissante entre les molécules est :

A. De liaison hydrogène.

B. Polaire.

C. De Van der Waals.

D. Hydrophobe.

Afficher la réponse

8. A. Les forces de liaison hydrogène sont les plus fortes, suivies par les forces polaires ; les

forces de Van der Waals sont les plus faibles.

9. La stabilité d'un cristal ionique est renforcée le plus fortement en :

- A. Ayant des forces intramoléculaires puissantes.
- B. Formant l'arrangement entre anions et cations le plus complexe possible tout en minimisant au maximum les forces de répulsion.
- C. Formant l'arrangement le plus intime entre anions et cations les uns avec les autres, tout en minimisant le plus possible les forces de répulsion.
- D. Formant l'arrangement le plus symétrique entre anions et cations.

Afficher la réponse

9. C. La caractéristique-clé est que les cristaux ioniques ont la plus grande stabilité quand l'arrangement des anions et des cations est le plus intime possible, alors que les forces de répulsion sont réduites au minimum.

SOLUTIONS

NA

Les phases condensées et la liaison chimique

1. D. Les choix A, B et C décrivent les conditions dans lesquelles les liaisons ioniques se forment.
2. D. Les choix A et C sont justes. Les liaisons ioniques sont considérées comme plus fortes que les liaisons covalentes. Les composés liés par des liaisons covalentes qui impliquent un partage inégal des électrons dû à des différences d'électronégativité entre les atomes sont appelés composés covalents polaires. Lorsqu'il y a peu ou pas de différence d'électronégativité entre les atomes impliqués dans la liaison, c'est une liaison covalente non polaire.
3. B. Les substances liées par covalence sont de mauvais conducteurs, sont des substances à point de fusion plus bas que les substances ioniques et peuvent être rencontrées en phase solide, liquide ou gazeuse.
4. D. N, F et O sont les plus souvent rencontrés dans les liaisons hydrogène.
5. C. Les molécules polaires ont un point d'ébullition élevé en raison de l'interaction polaire. La liaison-H est une interaction polaire comprenant la formation, par l'hydrogène, de liaisons avec des atomes électronégatifs comme O, F et N. Cela explique le point d'ébullition élevé de l'eau, des alcools, etc.
6. D. Cette réponse est la définition des forces de Van der Waals.
7. A. Les forces intermoléculaires sont ces forces entre les molécules. Les interactions dipôle-dipôle ont lieu (habituellement) entre des molécules différentes alors que les liaisons ioniques et les liaisons covalentes coordonnées assurent la cohésion moléculaire. Les liaisons covalentes coordonnées se forment quand une paire d'électrons est échangée entre atomes mais, dans ce cas, le même atome fournit les deux électrons de la paire.
8. A. Les forces de liaison hydrogène sont les plus fortes, suivies par les forces polaires ; les

forces de Van der Waals sont les plus faibles.

9. C. La caractéristique-clé est que les cristaux ioniques ont la plus grande stabilité quand l'arrangement des anions et des cations est le plus intime possible, alors que les forces de répulsion sont réduites au minimum.

QUESTIONS DE RÉVISION

NA

Section II : Les états de la matière, les solutions et la chimie acide-base

L'état gazeux

1. 212 °F est équivalent à combien de kelvins ?

- A. 273.
- B. 493.
- C. 473.
- D. 373.

Afficher la réponse

1. D. Ajoutez 273 à la valeur de la température en degrés centigrades. Notez que 212 °F est la valeur du point d'ébullition de l'eau, ce qui est l'équivalent de 100 °C ou bien convertissez °F en °C :

$$^{\circ}\text{C} = 5/9 (^{\circ}\text{F} - 32)$$

Ajoutez ensuite 100 à la valeur en °C.

2. À quelle température les degrés Celsius sont-ils équivalents aux degrés Fahrenheit ?

- A. 0.
- B. - 20.
- C. -40.
- D. - 60.

Afficher la réponse

2. C. À - 40°, la température est la même en °C et en °F. Mémorisez ce fait.

3. Quelles sont les unités exprimant la constante du gaz parfait R ?

- A. mol.l/atm.K.
- B. mol.K/l.atm.
- C. atm.K/l.mol.
- D. l.atm/mol.K.

Afficher la réponse

3. D. Comme $PV = nRT$, l'unité de R peut être calculée par $n = PV/nT = 1.\text{atm/mol.K}$.

4. 190 torr est l'équivalent de combien d'atmosphères ?

A. 1,9.

B. 0,19.

C. 0,30.

D. 0,25.

Afficher la réponse

4. D. $190 \text{ torr} = 190 \text{ mm Hg}$. $760 \text{ mm Hg} = 1 \text{ atm}$. $190/760 = 0,25 \text{ atm}$.

5. Au niveau moléculaire, les gaz parfaits :

A. N'occupent pas d'espace.

B. Ne présentent pas de forces intermoléculaires.

C. Ne sont ni A ni B.

D. Sont A et B.

Afficher la réponse

5. A. Les gaz parfaits n'occupent pas de volume et ne présentent aucune force *intermoléculaire*.

6. Quelle propriété fait partie de la théorie cinétique moléculaire des gaz ?

A. Les particules de gaz occupent de l'espace.

B. Des collisions non aléatoires.

C. Une interaction constante des molécules.

D. Des collisions élastiques.

Afficher la réponse

6. D. La théorie cinétique suppose des collisions élastiques, un mouvement aléatoire des molécules, pas de volume significatif occupé par les molécules et peu d'attraction (interaction) entre les molécules. Elle suppose aussi que l'énergie cinétique moyenne des molécules de différents gaz est la même à la même température, indépendamment des différences de masses.

7. Une masse donnée de gaz azote dans un récipient de 400 ml à 22 °C et 1,2 atm est chauffée à 60 °C et comprimée à 300 ml. Quelle est la nouvelle pression interne du gaz ?

A. $(1,2)(0,400)(295)/(1)(0,300)(333)$.

B. $(1,2)(0,400)(333)/(1)(0,300)(295)$.

C. $(1,2)(0,300)(333)/(1)(0,400)(295)$.

D. $(1)(0,400)(333)/(1,2)(0,300)(295)$.

Afficher la réponse

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f} = (1,2)(0,4) / (295)$$

7. B. $= (P)(0,3) / (333)$.

Le choix B résout pour P.

8. Un échantillon de 22,4 litres d'un gaz aux conditions STP contient, en volume, 20 % de C_2H_6 , 50 % de CH_4 et 30 % de N_2 . Combien de moles d'atomes de carbone sont-elles contenues dans l'échantillon de gaz ?

A. 0,40.

B. 0,90.

C. 1,20.

D. 0,50.

Afficher la réponse

8. B. 22,4 litres de gaz, aux conditions STP, est 1 mole. Donc, 0,2 mole est C_2H_6 et 0,5 mole est CH_4 . Cela donne un total de 0,4 mole de carbone provenant de C_2H_6 (puisque la proportion de carbone dans C_2H_6 est 2/1) et 0,5 mole de carbone provenant de CH_4 . $0,4 \text{ mol} + 0,5 \text{ mol} = 0,90 \text{ mol}$.

9. Un litre d'un gaz parfait est placé dans un piston à 27 °C. Si la pression est constante et la température amenée à 50 K, le volume final est :

A. 167 ml.

B. 125 ml.

C. 133 ml.

D. 100 ml.

Afficher la réponse

9. A. $27^\circ C = 273 + 27 = 300 \text{ K}$. Utilisez la formule $V_i/T_i = V_f/T_f$.

Donc, $1 \text{ l} / 300 \text{ K} = V / 50 \text{ K}$. $V = 0,167 \text{ l}$.

10. De quelle façon un gaz réel se différencie-t-il d'un gaz parfait ?

A. Les molécules occupent une portion d'espace significative.

B. Les collisions des molécules sur les parois du récipient créent une pression.

C. Des forces intermoléculaires existent.

D. A et C.

Afficher la réponse

10. D. Seuls les choix A et C font une différence entre gaz parfait et gaz réel ; tous deux exercent une pression.

11. Cinq moles de gaz oxygène et cinq moles de gaz hydrogène sont placées dans un grand récipient, de sorte que le gaz et le récipient soient à la même température. Quel est le rapport entre la vitesse de diffusion des molécules d'oxygène et la vitesse de diffusion des molécules d'hydrogène ?

A. 16/1.

B. 1/1.

C. 4/1.

D. 1/4.

Afficher la réponse

11. D. La vitesse de diffusion est la racine inverse des poids moléculaires des gaz. Donc, la vitesse de diffusion de O_2/H_2 est $\sqrt{232} = 1/4$

12. Un récipient contient 32 g de gaz méthane et 8,5 g d'ammoniac à une pression combinée de 1,8 atm. Quelle est la pression partielle du gaz ammoniac ?

A. 0,20 atm.

B. 0,42 atm.

C. 0,36 atm.

D. 0,32 atm.

Afficher la réponse

12. C. 32 g de $CH_4 = 2$ mol de CH_4 (16 g/mol). L'ammoniac, NH_3 , est 17 g/mol = 1/2 mol. La pression partielle du gaz ammoniac = la fraction molaire de $NH_3 =$

Donc, la pression partielle = $(0,2)(1,8 \text{ atm}) = 0,36 \text{ atm}$.

13. Combien de molécules de gaz néon sont-elles présentes dans 5 l à 10 °C et 300 mm Hg ? $R = 0,0821$

A. $(300)(5)(283)(6,02 \times 10^{23})$

B. $(300/760)(5)(283)(6,02 \times 10^{23})/(0,0821)$

C. $(300/760)(0,0821)(5)/(6,02 \times 10^{23})(283)$

D. $(300/760)(5)(6,02 \times 10^{23})/(0,0821)(283)$

Afficher la réponse

13. D. $n = PV/RT$. Le nombre total de molécules est $6,02 \times 10^{23}$ fois le nombre de moles (n). Le choix D fournit cette relation. Notez que la pression est exprimée en atmosphères (300 mm Hg/760 mm Hg) et que $R = 0,0821$.

14. L'équation de Van der Waals est utilisée pour décrire les gaz non parfaits (réels). Les termes n^2a/v^2 et nb représentent respectivement :

[Équation de Van der Waals :

$$(P + n^2a/v^2)(V - nb) = nRT]$$

A. Les forces intermoléculaires et le volume des molécules de gaz.

B. Les collisions non élastiques et le volume des molécules de gaz.

C. Le mouvement non aléatoire et les forces intermoléculaires entre les molécules de gaz.

D. Le volume des molécules de gaz et les forces intermoléculaires.

Afficher la réponse

14. A. L'équation de Van der Waals décrit les facteurs supplémentaires qui doivent être pris en compte lorsque la loi du gaz parfait est utilisée pour calculer des valeurs concernant des gaz non parfaits (réels). Les termes qui affectent la pression et le volume de la loi du gaz parfait sont, respectivement, les forces intermoléculaires et le volume des molécules du gaz réel.

15. Un mélange de gaz contient 16 g d'O₂, 14 g de N₂ et 88 g de CO₂. Le mélange est placé au-dessus d'eau à une température de 25 °C. La pression totale est 1 atm et la pression de vapeur d'eau à 25 °C est de 40 torr. Quelle est la pression partielle exercée sur le CO₂ ?

A. 260 torr.

B. 480 torr.

C. 560 torr.

D. 380 torr.

Afficher la réponse

15. B. Transformez tous les poids des gaz en moles. Cela donne 0,5 mol d'O₂ (32 g/mol), 0,5 mol de N₂ (28 g/mol) et 2 mol de CO₂ (44 g/mol). Le total est 3 mol. La pression totale de 1 atm ou 760 mm Hg comprend une contribution de 40 mm Hg en tant que vapeur d'H₂O. En d'autres termes, seuls 720 mm Hg de la pression totale sont dus à N₂, O₂ et CO₂. La pression partielle de CO₂ = la fraction molaire (2 mol de CO₂/3 mol de gaz total) multiplié par la pression totale de gaz du mélange, moins la pression de vapeur d'H₂O (720 mm Hg) = 480 mm Hg.

SOLUTIONS

NA

L'état gazeux

1. D. Ajoutez 273 à la valeur de la température en degrés centigrades. Notez que 212 °F est la valeur du point d'ébullition de l'eau, ce qui est l'équivalent de 100 °C ou bien convertissez °F en °C :

$$^{\circ}\text{C} = 5/9 (^{\circ}\text{F} - 32)$$

Ajoutez ensuite 100 à la valeur en °C.

2. C. À - 40°, la température est la même en °C et en °F. Mémorisez ce fait.

3. D. Comme $PV = nRT$, l'unité de R peut être calculée par $n = PV/nT = 1.\text{atm/mol.K}$.

4. D. $190 \text{ torr} = 190 \text{ mm Hg}$. $760 \text{ mm Hg} = 1 \text{ atm}$. $190/760 = 0,25 \text{ atm}$.

5. A. Les gaz parfaits n'occupent pas de volume et ne présentent aucune force intermoléculaire.

6. D. La théorie cinétique suppose des collisions élastiques, un mouvement aléatoire des molécules, pas de volume significatif occupé par les molécules et peu d'attraction (interaction) entre les molécules. Elle suppose aussi que l'énergie cinétique moyenne des molécules de différents gaz est la même à la même température, indépendamment des différences de masses.

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f} = (1,2)(0,4) / (295)$$

7. B. $= (P)(0,3) / (333)$.

Le choix B résout pour P.

8. B. 22,4 litres de gaz, aux conditions STP, est 1 mole. Donc, 0,2 mole est C_2H_6 et 0,5 mole est CH_4 . Cela donne un total de 0,4 mole de carbone provenant de C_2H_6 (puisque la proportion de carbone dans C_2H_6 est 2/1) et 0,5 mole de carbone provenant de CH_4 . $0,4 \text{ mol} + 0,5 \text{ mol} = 0,90 \text{ mol}$.

9. A. $27^{\circ}\text{C} = 273 + 27 = 300 \text{ K}$. Utilisez la formule $V_i/T_i = V_f/T_f$.

Donc, $1 / 300 \text{ K} = V / 50 \text{ K}$. $V = 0,167 \text{ l}$.

10. D. Seuls les choix A et C font une différence entre gaz parfait et gaz réel ; tous deux exercent une pression.

11. D. La vitesse de diffusion est la racine inverse des poids moléculaires des gaz. Donc, la vitesse de diffusion de O_2/H_2 est $\sqrt{232} = 1/4$

12. C. $32 \text{ g de } \text{CH}_4 = 2 \text{ mol de } \text{CH}_4$ (16 g/mol). L'ammoniac, NH_3 , est 17 g/mol = 1/2 mol. La pression partielle du gaz ammoniac = la fraction molaire de NH_3 =

Donc, la pression partielle = $(0,2)(1,8 \text{ atm}) = 0,36 \text{ atm}$.

13. D. $n = PV/RT$. Le nombre total de molécules est $6,02 \times 10^{23}$ fois le nombre de moles (n). Le choix D fournit cette relation. Notez que la pression est exprimée en atmosphères (300 mm Hg/760 mm Hg) et que $R = 0,0821$.

14. A. L'équation de Van der Waals décrit les facteurs supplémentaires qui doivent être pris en compte lorsque la loi du gaz parfait est utilisée pour calculer des valeurs concernant des gaz non parfaits (réels). Les termes qui affectent la pression et le volume de la loi du gaz parfait sont, respectivement, les forces intermoléculaires et le volume des molécules du gaz réel.

15. B. Transformez tous les poids des gaz en moles. Cela donne 0,5 mol d' O_2 (32 g/mol), 0,5 mol de N_2 (28 g/mol) et 2 mol de CO_2 (44 g/mol). Le total est 3 mol. La pression totale de 1 atm ou 760 mm Hg comprend une contribution de 40 mm Hg en tant que vapeur d' H_2O . En d'autres termes, seuls 720 mm Hg de la pression totale sont dus à N_2 , O_2 et CO_2 . La pression partielle de CO_2 = la fraction molaire (2 mol de CO_2 /3 mol de gaz total) multiplié par la pression totale de gaz du mélange, moins la pression de vapeur d' H_2O (720 mm Hg) = 480 mm Hg.

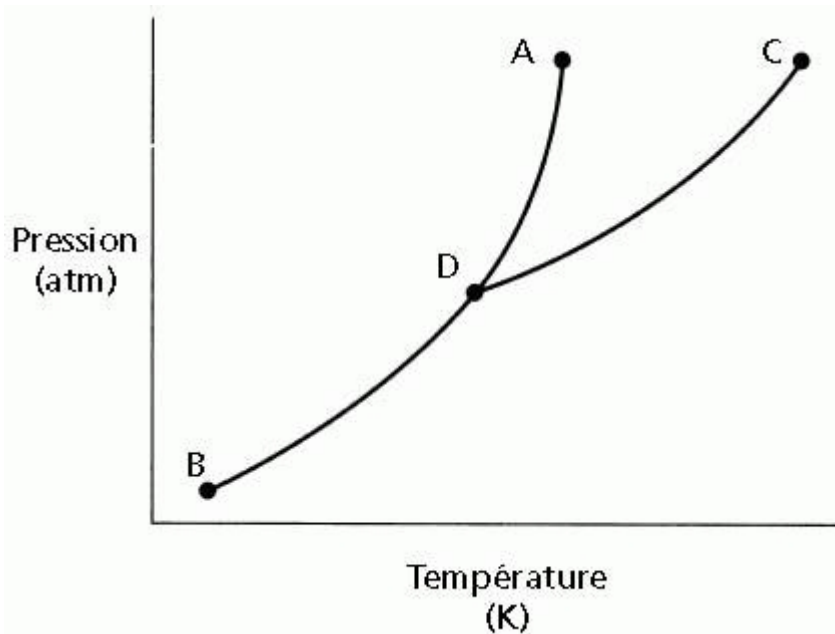
QUESTIONS DE RÉVISION

NA

Section II : Les états de la matière, les solutions et la chimie acide-base

Les équilibres d'états

Les questions 1 à 4 se réfèrent au diagramme d'états du CO_2 donné ci-des-sous.



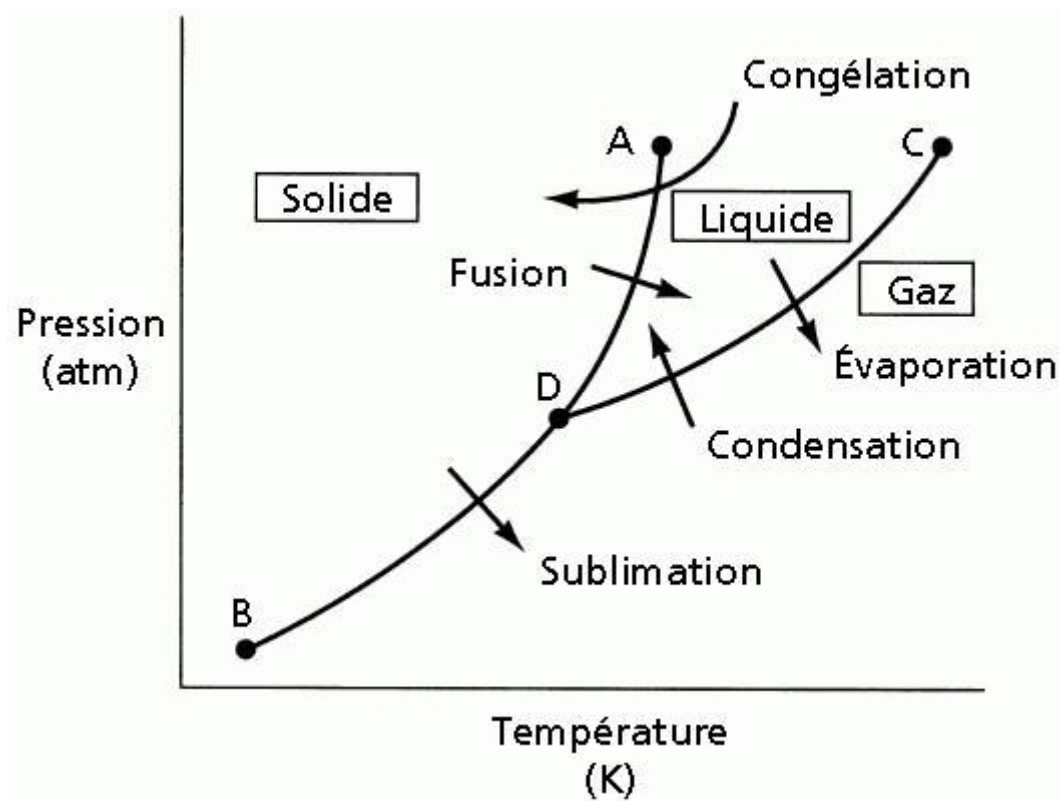
1. Le segment de courbe AD décrit :

A. La transition de fusion.

- B. La transition de vaporisation.
- C. La transition de sublimation.
- D. La transition de condensation.

Afficher la réponse

1. A. Le diagramme suivant montre les états (phases) dans chaque région du diagramme d'états.



2. Le segment de courbe BD décrit :

- A. La transition de fusion.
- B. La transition de vaporisation.
- C. La transition de sublimation.
- D. La transition de condensation.

Afficher la réponse

2. C. Observez le diagramme.

3. Le point D représente :

- A. Le point de congélation.

- B. Le point de sublimation.
- C. Le point de condensation.
- D. Le triple point.

Afficher la réponse

3. D. Le triple point est l'endroit où les trois phases sont en équilibre.
4. À mesure que la pression est augmentée sur du CO_2 solide, le point de fusion est :
- A. Abaissé.
 - B. Augmenté.
 - C. Inchangé.
 - D. Impossible à déterminer sans informations supplémentaires.

Afficher la réponse

4. B. Suivez le segment du point de fusion AD. Quand AD se déplace vers le haut, les points de fusion sont reliés à une augmentation de la température.
5. L'ébullition se produit quand :
- A. La pression interne d'un liquide est supérieure à la pression externe.
 - B. La pression interne d'un liquide est supérieure à la pression atmosphérique.
 - C. La pression de vapeur d'un liquide est supérieure à la pression externe.
 - D. La pression interne d'un liquide est inférieure à la somme des pressions externes.

Afficher la réponse

5. C. L'ébullition se produit quand la pression de vapeur du liquide est égale ou supérieure à la pression externe.
6. Quelle proposition, concernant la pression de vapeur, *n'est pas* vraie ?
- A. Les solides ont une pression de vapeur.
 - B. La pression de vapeur d'un liquide pur ne dépend pas de la quantité de liquide présent.
 - C. La pression de vapeur d'un liquide pur ne dépend pas de la quantité de vapeur présente.
 - D. Aucune des réponses ci-dessus.

Afficher la réponse

6. D. Solides, liquides et gaz ont tous une pression de vapeur qui augmente depuis les solides jusqu'aux gaz. La pression de vapeur est une propriété colligative d'une substance qui dépend uniquement de la quantité de soluté présent et pas de son identité. Les choix B et C sont vrais.
7. Considérez le diagramme d'états de H_2O . Le point où se termine la transition gaz-liquide et

où il n'existe pas de phases liquides ou distinctes, s'appelle :

- A. Le triple point.
- B. Le point de condensation.
- C. Le point critique.
- D. Le point final.

Afficher la réponse

7. C. La question concerne la définition du point critique d'une substance. À une température et une pression correspondant au triple point d'une substance, tous les trois états (gaz, liquide et solide) existent à l'équilibre.

8. Lequel *ne présente pas* de propriétés colligatives ?

- A. Le point de congélation.
- B. La pression de vapeur.
- C. Le point d'ébullition.
- D. Aucune des précédents ; tous présentent des propriétés colligatives.

Afficher la réponse

8. D. La dissolution de soluté dans un solvant modifie le point de congélation du solvant, le point de fusion, la pression de vapeur et le point d'ébullition.

9. Quand des molécules de soluté non volatil sont ajoutées à une solution, la pression de vapeur de la solution :

- A. Baisse.
- B. Augmente.
- C. Reste la même.
- D. Ne peut être déterminée sans informations supplémentaires.

Afficher la réponse

9. A. Quand une substance non volatile est dissoute dans un liquide, la pression de vapeur du liquide décroît. L'abaissement de la pression de vapeur d'une substance est proportionnelle au nombre de moles de soluté dissoutes dans un poids donné de solvant. Cette relation est connue sous le nom de loi de Raoult.

10. Quel effet l'addition de soluté à un solvant pur a-t-elle, respectivement, sur le point d'ébullition et sur le point de congélation ?

- A. Augmente, augmente.
- B. Augmente, baisse.
- C. Baisse, augmente.

D. Baisse, baisse.

Afficher la réponse

10. B. Comme l'ajout de soluté abaisse la pression de vapeur d'un solvant, une température plus élevée est nécessaire pour amener, dans un récipient ouvert, la pression de vapeur de la solution au niveau de la pression atmosphérique et faire bouillir la solution. Donc, le point d'ébullition s'élève. L'ajout de soluté abaisse la pression de vapeur et abaisse le point de congélation de la solution. Cette action est la fonction même de l'antigel dans une voiture.

11. 90 g de glucose ($C_6H_{12}O_6$) sont ajoutés à 500 g d' H_2O . Quel est le point d'ébullition de la solution ? $K = 0,52$

A. 267,80 K.

B. 278,20 K.

C. 273,52 K.

D. Aucun des précédents.

Afficher la réponse

11. D. Examinez le calcul : Élévation du point d'ébullition = iKm , où i = le nombre de particules produites quand la molécule se dissocie ; K = constante (dépend de la substance) ; m = molalité.

La molalité = $(\text{mol})/(\text{kg de solvant})$

Élévation du PE (point d'ébullition) = $(1)(0,52)(1,0) = 0,52 \text{ K}$

Le PE de $H_2O = 373 \text{ K} ; + 0,52 \text{ K}$

Avec le soluté, PE de $H_2O = 373,52 \text{ K}$

12. Quand une quantité inconnue de toluène est ajoutée à 100 g de benzène, le point de congélation varie de 10 K. Trouvez le nombre de moles de toluène ajoutées. Utilisez les données fournies selon les besoins.

$K_{\text{benzène}} = 5,0$

$K_{\text{toluène}} = 8,4$

A. 0,12.

B. 0,20.

C. 0,24.

D. 0,30.

Afficher la réponse

12. B. Examinez le calcul :

Baisse du point de congélation = $-iKm = -10 \text{ K}$

Le toluène ne se dissocie pas, donc $i = 1$.

$$-(1)(5,0)(x) = -10 \text{ °K}$$

Utilisez la valeur de K du solvant

$$x = 2 \text{ molal}$$

$$x = 0,2 \text{ mol de toluène.}$$

13. Quand 25 g d'un composé X sont dissous dans 1 kg de camphre, le point de congélation du camphre baisse de 2,0 K. Quel est le poids moléculaire approximatif du composé X ?

$$K_{\text{camphre}} = 40$$

A. 50 g/mol.

B. 500 g/mol.

C. 5000 g/mol.

D. 5500 g/mol.

Afficher la réponse

13. Examinez le calcul :

$$-iK_m = -2 \text{ K}$$

$$-(1)(40)(x) = -2$$

$$x = 0,05 \text{ molal}$$

Supposez que le composé x ne se dissocie pas.

Donc, si 0,05 mol = 25 g,

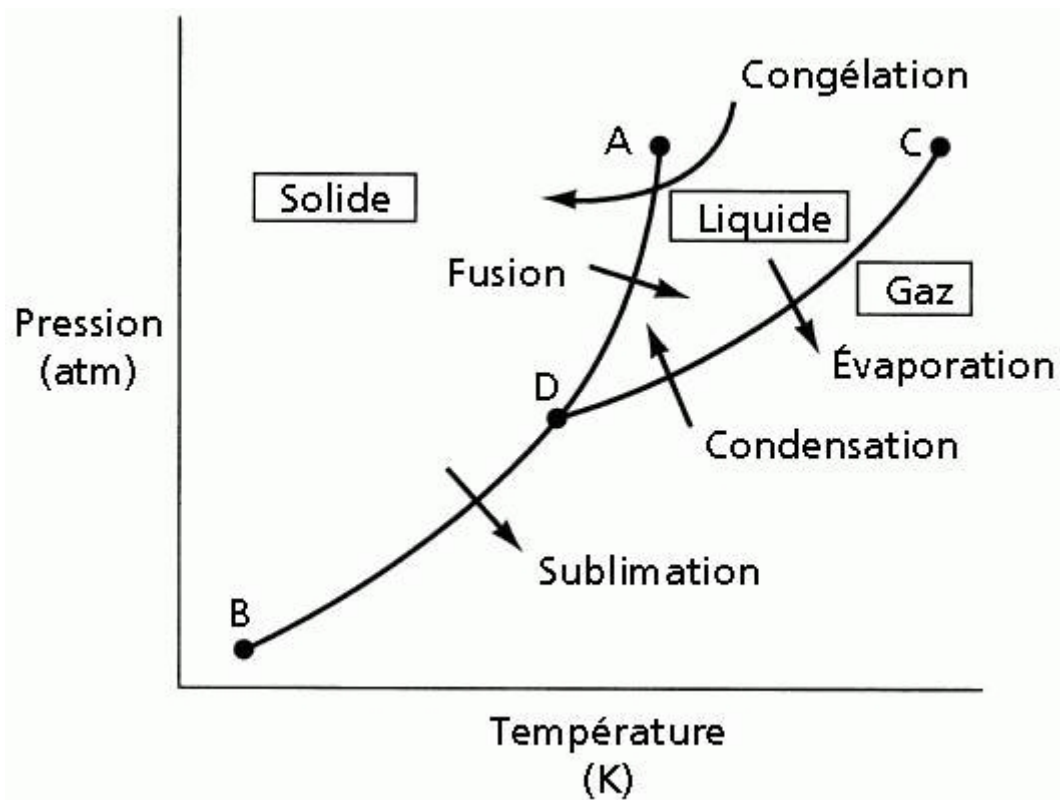
1 mol = 500 g.

SOLUTIONS

NA

Les équilibres d'états

1. A. Le diagramme suivant montre les états (phases) dans chaque région du diagramme d'états.



2. C. Observez le diagramme.
3. D. Le triple point est l'endroit où les trois phases sont en équilibre.
4. B. Suivez le segment du point de fusion AD. Quand AD se déplace vers le haut, les points de fusion sont reliés à une augmentation de la température.
5. C. L'ébullition se produit quand la pression de vapeur du liquide est égale ou supérieure à la pression externe.
6. D. Solides, liquides et gaz ont tous une pression de vapeur qui augmente depuis les solides jusqu'aux gaz. La pression de vapeur est une propriété colligative d'une substance qui dépend uniquement de la quantité de soluté présent et pas de son identité. Les choix B et C sont vrais.
7. C. La question concerne la définition du point critique d'une substance. À une température et une pression correspondant au triple point d'une substance, tous les trois états (gaz, liquide et solide) existent à l'équilibre.
8. D. La dissolution de soluté dans un solvant modifie le point de congélation du solvant, le point de fusion, la pression de vapeur et le point d'ébullition.
9. A. Quand une substance non volatile est dissoute dans un liquide, la pression de vapeur du liquide décroît. L'abaissement de la pression de vapeur d'une substance est proportionnelle au nombre de moles de soluté dissoutes dans un poids donné de solvant. Cette relation est connue sous le nom de loi de Raoult.

10. B. Comme l'ajout de soluté abaisse la pression de vapeur d'un solvant, une température plus élevée est nécessaire pour amener, dans un récipient ouvert, la pression de vapeur de la solution au niveau de la pression atmosphérique et faire bouillir la solution. Donc, le point d'ébullition s'élève. L'ajout de soluté abaisse la pression de vapeur et abaisse le point de congélation de la solution. Cette action est la fonction même de l'antigel dans une voiture.

11. D. Examinez le calcul : Élévation du point d'ébullition = iK_m , où i = le nombre de particules produites quand la molécule se dissocie ; K = constante (dépend de la substance) ; m = molalité.

La molalité = (mol)/(kg de solvant)

Élévation du PE (point d'ébullition) = $(1)(0,52)(1,0) = 0,52 \text{ K}$

Le PE de H_2O = $373 \text{ K} ; + 0,52 \text{ K}$

Avec le soluté, PE de H_2O = $373,52 \text{ K}$

12. B. Examinez le calcul :

Baisse du point de congélation = $-iK_m = -10 \text{ K}$

Le toluène ne se dissocie pas, donc $i = 1$.

$-(1)(5,0)(x) = -10 \text{ °K}$

Utilisez la valeur de K du solvant

$x = 2 \text{ molal}$

$x = 0,2 \text{ mol de toluène.}$

13. Examinez le calcul :

$-iK_m = -2 \text{ K}$

$-(1)(40)(x) = -2$

$x = 0,05 \text{ molal}$

Supposez que le composé x ne se dissocie pas.

Donc, si $0,05 \text{ mol} = 25 \text{ g}$,

$1 \text{ mol} = 500 \text{ g.}$

QUESTIONS DE RÉVISION

NA

Section II : Les états de la matière, les solutions et la chimie acide-base

La solubilité

1. Une concentration de 2N de H_2SO_4 qui est complètement dissociée, devrait avoir une molarité de :

- A. 1M.
- B. 2M.
- C. 3M.
- D. 4M.

Afficher la réponse

1. A. Rappelez-vous que la normalité prend déjà en compte le fait que l'acide se dissocie en donnant 2 moles de H^+ pour chaque mole d' H_2SO_4 qui se dissocie. Le calcul est donc :

2. Si 1 ml d'une solution 4N de HCL est dilué dans 15 ml, la nouvelle concentration de HCL est :

- A. 0,135M.
- B. 0,270M.
- C. 0,305M.
- D. 0,405M.

Afficher la réponse

2. B. $(\text{volume})(\text{normalité}) = (\text{volume})(\text{normalité})$

$$(1 \text{ ml})(4\text{N}) = (15 \text{ ml})(x)$$

$x = 0,270 \text{ M}$. Comme HCL est monoprotique, la normalité est égale à la molarité.

3. Quel volume de 10M d' H_2SO_4 est nécessaire pour préparer 600 ml de 0,5M d' H_2SO_4 ?

- A. 3 ml.
- B. 30 ml.
- C. 6 ml.
- D. 600 ml.

Afficher la réponse

3. B. $10 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4 = 20\text{N } \text{H}_2\text{SO}_4$ parce que chaque mole d'acide sulfurique produit 2 moles de H^+ . Aussi, $0,5\text{M} = 1,0\text{N}$

$$(\text{volume})(\text{normalité}) = (\text{volume})(\text{normalité})$$

$$(x)(20\text{N}) = (600 \text{ ml})(1\text{N})$$

$$x = 30 \text{ ml}$$

4. Une solution de 4M de H_3A est complètement dissoute dans l'eau. Combien d'équivalents de H^+ se trouvent dans un 1/3 de litre ?

- A. 1.
- B. 3.
- C. 1/4.
- D. 4.

Afficher la réponse

$$\frac{4 \text{ moles}}{\text{litre}} \times \frac{3 \text{ équivalents}}{\text{mole}} \times \frac{1}{3} \text{ litre} = 4 \text{ équivalents}$$

4. D.

5. Combien de NaCl solide (PM = 58) est nécessaire pour préparer 100 ml d'une solution de 3M ?

- A. 17,4 g.
- B. 19,3 g.
- C. 174 g.
- D. 193 g.
- E. Aucune des réponses précédentes.

Afficher la réponse

$$\frac{3 \text{ moles}}{\text{litre}} \times \frac{58 \text{ g}}{\text{mole}} \times 0,1 \text{ litre} = 17,4 \text{ g}$$

5. A.

6. Si le produit de concentration ionique d'une solution d'AgCl est plus petit que la valeur de K_{ps} , choisissez ce qui est vrai :

- A. La précipitation se produit.
- B. La précipitation ne se produit pas.
- C. Les ions sont insolubles dans l'eau.
- D. A et C.

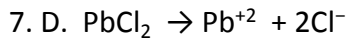
Afficher la réponse

6. B. Quand le produit ionique est égal ou supérieur à K_{ps} , la précipitation du sel se produit. Si le produit ionique est inférieur à K_{ps} , la précipitation n'a pas lieu.

7. Si X moles de $PbCl_2$ se dissocient complètement dans 1 litre d'eau, le produit K_{ps} est égal à :

- A. X_2 .
- B. $2X^3$.
- C. $3X^2$.
- D. $4X^3$.

Afficher la réponse



$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

Quand X moles de PbCl_2 sont complètement dissociées, X moles de Pb et 2X moles de Cl^- sont produites.

$$K_{ps} \text{ est donc } (X)(2X)^2 = 4X^3.$$

8. Si le K_{ps} de AgCl est A et la concentration de Cl^- dans un récipient est B molaire, quelle est la concentration d'Ag, en moles par litre ?

- A. A mol/l.
- B. B mol/l.
- C. A/B mol/l.
- D. B ou C.

Afficher la réponse

8. D. Les choix B et C sont justes tous les deux. Quand AgCl se dissocie, des quantités égales de Ag^+ et de Cl^- sont produites. Si la concentration de Cl^- est B, cela doit aussi être la concentration de Ag^+ . La concentration de l'ion argent peut aussi être trouvée en divisant la valeur de K_{ps} par la concentration de l'ion chlore puisque $K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$. Donc, la concentration de Ag^+ est A/B.

Utilisez les données suivantes pour répondre aux questions 9 à 13.

$$K_{ps} \text{ PbCl}_2 = 1,0 \times 10^{-5}$$

$$K_{ps} \text{ AgCl} = 1,0 \times 10^{-10}$$

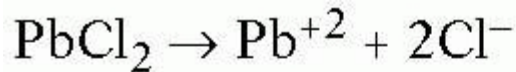
$$K_{ps} \text{ PbCO}_3 = 1,0 \times 10^{-15}$$

9. Considérons des solutions saturées de PbCl_2 et d'AgCl. En supposant qu'il y ait un volume d'un litre de chacune des solutions, quelle solution contient une plus grande concentration de Cl^- ?

- A. PbCl_2 .
- B. AgCl.
- C. Toutes deux ont la même concentration de Cl^- .

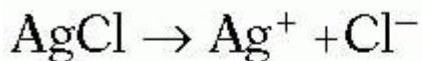
D. Pas assez d'informations pour déterminer.

Afficher la réponse



$$\begin{array}{ccc} & \text{X} & 2\text{X} \\ K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{+2}][\text{Cl}^-]^2 = 10^{-5} = (\text{x})(2\text{x})^2 = 10^{-5} \\ 4\text{x}^3 = 10^{-5} \end{array}$$

$$\text{x} \cong 0,014 \quad [\text{Cl}^-] = 0,028$$



$$\begin{array}{l} K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (\text{x})(\text{x}) \\ 10^{-10} = \text{x}^2 \end{array}$$

9. A. $\text{x} = 10^{-5} \quad [\text{Cl}^-] = 10^{-5}$

10. En considérant les solutions saturées de PbCl_2 et d' AgCl , quel ion a la plus grande concentration, Ag^+ ou Pb^{+2} ?

A. Ag^+ .

B. Pb^{2+} .

C. Tous deux ont la même concentration.

D. Pas assez d'informations pour déterminer.

Afficher la réponse

10. B. Examinez le calcul donné en 9.

11. Considérons une solution saturée de PbCl_2 . L'addition de NaCl :

A. Augmenterait la précipitation de PbCl_2 .

B. Ne provoquerait pas la précipitation de PbCl_2 .

C. Diminuerait la concentration de Pb^{+2} .

D. Aurait pour résultat A et C.

Afficher la réponse

11. D. Les choix A et C sont tous les deux justes. L'ajout de NaCl augmente la concentration de l'ion Cl^- en solution (effet de l'ion commun). En faisant cela, on augmente la précipitation de PbCl_2 parce que le produit ionique augmente. Cette augmentation conduit le chlore à précipiter et la concentration du chlore libre dans la solution diminue.

12. Si AgNO_3 est ajouté à une solution saturée de PbCl_2 :

- A. AgCl précipite.
- B. Il se forme plus de PbCl_2 .
- C. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ forme un précipité blanc.
- D. Réponses B et C.

Afficher la réponse

12. A. AgCl a une tendance plus forte à se former que PbCl_2 en raison de son K_{ps} plus bas. Donc, à mesure que AgCl se forme, une quantité égale de PbCl_2 se dissout.

13. En supposant une complète dissolution des solutions, si le K_{ps} de MgSO_4 est 4×10^{-5} , un précipité se formera-t-il si l'on mélange un litre de 0,03 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ était mélangé à 2 litres de 0,06 M de K_2SO_4 ?

- A. Non car la solution ne contient pas de MgSO_4 .
- B. Non car la valeur du K_{ps} de MgSO_4 n'est pas dépassée.
- C. Oui.
- D. Les informations fournies sont insuffisantes.

Afficher la réponse

13. C. Trouvez les concentrations des ions $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ et K_2SO_4 à dissolution complète.

Maintenant, quelle est la concentration de Mg^{2+} dans le mélange ?

Qu'en est-il de SO_4^{2-} ?

Le produit ionique = Q

$$Q = [\text{Mg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = [0,01][0,04]$$

$$Q = [1 \times 10^{-2}][4 \times 10^{-2}]$$

$$Q = 4 \times 10^{-4}$$

Comme $Q > K_{ps}$, plus de solide doit se former pour abaisser le produit ionique jusqu'à la valeur de K_{ps} ; en conséquence, la précipitation se produit.

SOLUTIONS

NA

La solubilité

1. A. Rappelez-vous que la normalité prend déjà en compte le fait que l'acide se dissocie en donnant 2 moles de H^+ pour chaque mole d' H_2SO_4 qui se dissocie. Le calcul est donc :

$$2. B. (volume)(normalité) = (volume)(normalité)$$

$$(1 \text{ ml})(4N) = (15 \text{ ml})(x)$$

$x = 0,270 \text{ M}$. Comme HCl est monoprotique, la normalité est égale à la molarité.

3. B. $10 \text{ M } H_2SO_4 = 20N \text{ } H_2SO_4$ parce que chaque mole d'acide sulfurique produit 2 moles de H^+ . Aussi, $0,5M = 1,0N$

$$(volume)(normalité) = (volume)(normalité)$$

$$(x)(20N) = (600 \text{ ml})(1N)$$

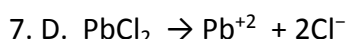
$$x = 30 \text{ ml}$$

$$\frac{4 \text{ moles}}{\text{litre}} \times \frac{3 \text{ équivalents}}{\text{mole}} \times \frac{1}{3} \text{ litre} = 4 \text{ équivalents}$$

4. D.

$$5. A. \frac{3 \text{ moles}}{\text{litre}} \times \frac{58 \text{ g}}{\text{mole}} \times 0,1 \text{ litre} = 17,4 \text{ g}$$

6. B. Quand le produit ionique est égal ou supérieur à K_{ps} , la précipitation du sel se produit. Si le produit ionique est inférieur à K_{ps} , la précipitation n'a pas lieu.

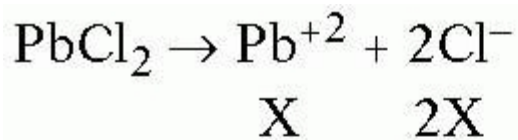


$$K_{ps} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2$$

Quand X moles de $PbCl_2$ sont complètement dissociées, X moles de Pb et 2X moles de Cl^- sont produites.

$$K^{ps} \text{ est donc } (X)(2X)^2 = 4X^3.$$

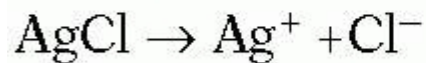
8. D. Les choix B et C sont justes tous les deux. Quand AgCl se dissocie, des quantités égales de Ag^+ et de Cl^- sont produites. Si la concentration de Cl^- est B, cela doit aussi être la concentration de Ag^+ . La concentration de l'ion argent peut aussi être trouvée en divisant la valeur de K_{ps} par la concentration de l'ion chlore puisque $K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$. Donc, la concentration de Ag^+ est A/B.



$$K_{\text{ps}} = [\text{Pb}^{+2}][\text{Cl}^-]^2 = 10^{-5} = (\text{x})(2\text{x})^2 = 10^{-5}$$

$$4\text{x}^3 = 10^{-5}$$

$$\text{x} \cong 0,014 \quad [\text{Cl}^-] = 0,028$$



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (\text{x})(\text{x})$$

$$10^{-10} = \text{x}^2$$

9. A. $\text{x} = 10^{-5} \quad [\text{Cl}^-] = 10^{-5}$

10. B. Examinez le calcul donné en 9.

11. D. Les choix A et C sont tous les deux justes. L'ajout de NaCl augmente la concentration de l'ion Cl^- en solution (effet de l'ion commun). En faisant cela, on augmente la précipitation de PbCl_2 parce que le produit ionique augmente. Cette augmentation conduit le chlore à précipiter et la concentration du chlore libre dans la solution diminue.

12. A. AgCl a une tendance plus forte à se former que PbCl_2 en raison de son K_{ps} plus bas. Donc, à mesure que AgCl se forme, une quantité égale de PbCl_2 se dissout.

13. C. Trouvez les concentrations des ions $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ et K_2SO_4 à dissolution complète.

Maintenant, quelle est la concentration de Mg^{2+} dans le mélange ?

Qu'en est-il de SO_4^{2-} ?

Le produit ionique = Q

$$Q = [\text{Mg}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = [0,01][0,04]$$

$$Q = [1 \times 10^{-2}][4 \times 10^{-2}]$$

$$Q = 4 \times 10^{-4}$$

Comme $Q > K_{\text{ps}}$, plus de solide doit se former pour abaisser le produit ionique jusqu'à la valeur de K_{ps} ; en conséquence, la précipitation se produit.

QUESTIONS DE RÉVISION

NA

Section II : Les états de la matière, les solutions et la chimie acide-base

Les acides, les bases et les tampons

1. Une base de Brønsted-Lowry est un :

- A. Donneur d'électrons.
- B. Donneur de protons.
- C. Accepteur d'électrons.
- D. Accepteur de protons.

Afficher la réponse

1. D. Les acides de Brønsted-Lowry sont définis comme des donneurs de protons (ex. : HCl, H_2SO_4), alors que les bases de Brønsted-Lowry sont définies comme des accepteurs de protons (ex. : HSO_4^- , NO_3^-). Les acides de Lewis sont considérés comme des accepteurs d'électrons, alors que les bases de Lewis sont des donneurs d'électrons.

2. Lequel est un acide de Brønsted-Lowry ?

- A. BH_3 .
- B. CH_3COOH .
- C. NO_3^- .
- D. NH_3 .

Afficher la réponse

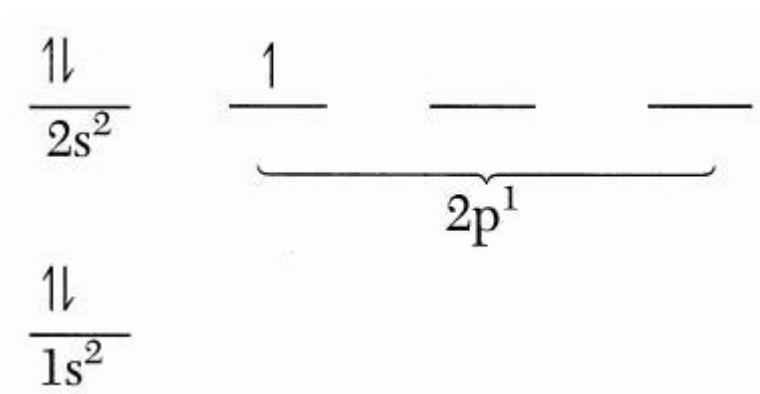
2. B. L'acide acétique (CH_3COOH) est un donneur de protons et un acide faible.

3. Lequel est un acide de Lewis ?

- A. BH_3 .
- B. CH_3COOH .
- C. NO_3^- .
- D. NH_3 .

Afficher la réponse

3. A. Le bore a un nombre atomique de cinq et, comme il est montré, a de l'espace dans les orbitales p pour accepter des électrons.

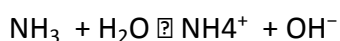


4. Lequel de ces composés est à la fois une base de Lewis et une base de Brønsted-Lowry ?

- A. BH_3 .
- B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- C. NO_3^- .
- D. NH_3 .

Afficher la réponse

4. D. Les bases de Lewis sont des donneurs d'électrons. L'ammoniac a une paire d'électrons non liée qui est attachée à l'azote. Ces électrons peuvent être donnés pour former des liaisons avec d'autres composés. L'ammoniac peut aussi se comporter comme un accepteur d'électrons comme le montre la réaction suivante :



5. Lequel de ces composés est amphotère ?

- A. CH_3COO^- .
- B. NO_3^- .
- C. HSO_4^- .
- D. HCl .

Afficher la réponse

5. C. Les composés amphotères se comportent comme des acides et des bases de Brønsted-Lowry. Dans la réaction suivante, notez que l'ion HSO_4^- agit à la fois comme donneur de protons et comme accepteur de protons :

Les questions 6 à 8 font référence aux données suivantes sur les acides monoprotiques :

Acide	Ka
A	1×10^{-5}
B	2×10^{-9}
C	$2,5 \times 10^{-8}$

6. Quel est l'acide le plus fort ?

- A. A.
- B. B.
- C. C.
- D. Pas assez d'informations pour le déterminer.

Afficher la réponse

6. C. L'acide le plus fort a la valeur de Ka la plus élevée.

7. Quel acide a la plus forte base conjuguée ?

- A. A.
- B. B.
- C. C.
- D. Pas assez d'informations pour le déterminer.

Afficher la réponse

7. B. L'acide le plus faible a la base conjuguée la plus forte.

8. Quel acide a la plus basse élévation du point d'ébullition ?

- A. A.
- B. B.
- C. C.
- D. Pas assez d'informations pour le déterminer.

Afficher la réponse

8. D. L'élévation du point d'ébullition = $i \cdot k \cdot m$ où i = nombre de particules produites quand une molécule de soluté se dissocie, k = constante d'élévation de l'ébullition et m = molalité. Dans ce problème, les molalités acides ne sont pas connues.

9. Étant donné : $\text{HCl(aq)} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ Cl^- peut être considéré comme :

- A. Un acide faible conjugué.
- B. Un acide fort conjugué.
- C. Une base faible conjuguée.
- D. Une base forte conjuguée.

Afficher la réponse

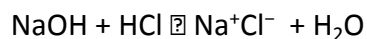
9. C. HCl est un acide fort. Les acides forts ont des bases conjuguées faibles.

10. Les acides et les bases réagissent pour former :

- A. Des bases de Lewis.
- B. Des sels.
- C. Des acides de Lewis.
- D. Des acides d'Arrhénius.
- E. Des bases de Lewis et des acides de Lewis.

Afficher la réponse

10. B. Les acides et les bases réagissent pour former de l'eau et des sels :



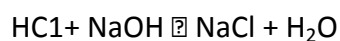
un sel eau

11. Les sels d'acides forts avec des bases fortes sont :

- A. Acides.
- B. Basiques.
- C. Neutres.
- D. Aucune des réponses précédentes.

Afficher la réponse

11. C. Les sels des acides forts ou des bases fortes sont neutres. Par exemple



acide fort base forte neutre

12. Lequel est un acide fort et se dissocie complètement dans l'eau ?

- A. HNO_3 .
- B. HF.
- C. CH_3COOH .

D. H_3PO_4 .

Afficher la réponse

12. A. HNO_3 est le seul acide fort.

13. $\text{HF(aq)} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ Si les concentrations de HF(aq) , H^+ et F^- , à l'équilibre, sont $2,5 \times 10^{-1} \text{ M}$, $5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ et $5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ respectivement, quelle est la constante de dissociation de HF(aq) ?

A. 0,003.

B. 3,0.

C. 0,00001.

D. 5,0.

Afficher la réponse

13. C. Examinez l'équation suivante :

14. Quel est le pH de 0,01 M de HCl ?

A. 1.

B. 2.

C. 3.

D. 4.

Afficher la réponse

$$0,01 \text{ M} = \frac{0,01 \text{ mol H}^+}{\text{litre}}$$

14. B. HCl se dissocie complètement en solution :

15. Quand 37 g de Ca(OH)_2 sont ajoutés à 1 000 ml de 0,55 M de H_2SO_4 , le pOH résultant est :

A. 3.

B. 8.

C. 11.

D. 13.

Afficher la réponse

$$37 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{74 \text{ g}} = 0,5 \text{ mol Ca(OH)}_2$$

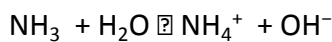
$$\frac{2 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ mol Ca(OH)}_2} \times 0,5 \text{ mol Ca(OH)}_2 = 1,0 \text{ mol OH}^-$$

$$11 \times \frac{0,55 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1} \times \frac{2 \text{ mol H}^+}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 1,1 \text{ mol H}^+$$

$$\text{H}^+ \text{ total} = 1,1 \text{ mol H}^+ - 1 \text{ mol OH}^- = 0,1 \text{ mol H}^+ \\ 0,1 \text{ mol H}^+/\text{l}$$

$$15. \text{ D. } \text{pH} = -\log(0,1) = 1 \quad \text{pOH} = 14 - (1) = 13$$

16. Quand l'ammoniac est dissous dans l'eau, on observe la réaction suivante :



$$K_b = 2 \times 10^{-5}$$

Si la concentration de l'ammoniac dans la solution est 0,4 M et le pH = 10, quelle est la concentration de l'ion ammonium ?

A. 0,08 M.

B. 0,01 M.

C. 0,04 M.

D. 0,10 M.

Afficher la réponse

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 2 \times 10^{-5}$$

$$\text{Si } \text{pH} = 10, \text{ pOH} = 4, [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-4}$$

$$\text{Donc, } \frac{[\text{NH}_4^+][1 \times 10^{-4}]}{[4 \times 10^{-1}]} = 2 \times 10^{-5}$$

$$16. \text{ A. } [\text{NH}_4^+] = 0,08 \text{ M}$$

17. Quel volume de 0,15 M de H_2SO_4 est nécessaire pour neutraliser 30 ml de 0,2 M de NaOH ?

A. 20 ml.

- B. 40 ml.
- C. 60 ml.
- D. 80 ml.

Afficher la réponse

$$\begin{aligned} \frac{C_1 V_1}{\text{nb de mol H}^+} &= \frac{C_2 V_2}{\text{nb de mol de OH}^-} \\ (x \text{ ml})(0,15 \text{ M}) \left[\frac{2 \text{ mol H}^+}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \right] &= (30 \text{ ml})(0,2 \text{ M}) \left[\frac{1 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ mol NaOH}} \right] \end{aligned}$$

17. A. $x = 20 \text{ ml}$

18. Quel volume de 0,03 M de NaOH est nécessaire pour titrer 30 ml de 0,1 N de H_3PO_4 ?

- A. 50 ml.
- B. 150 ml.
- C. 300 ml.
- D. 100 ml.

Afficher la réponse

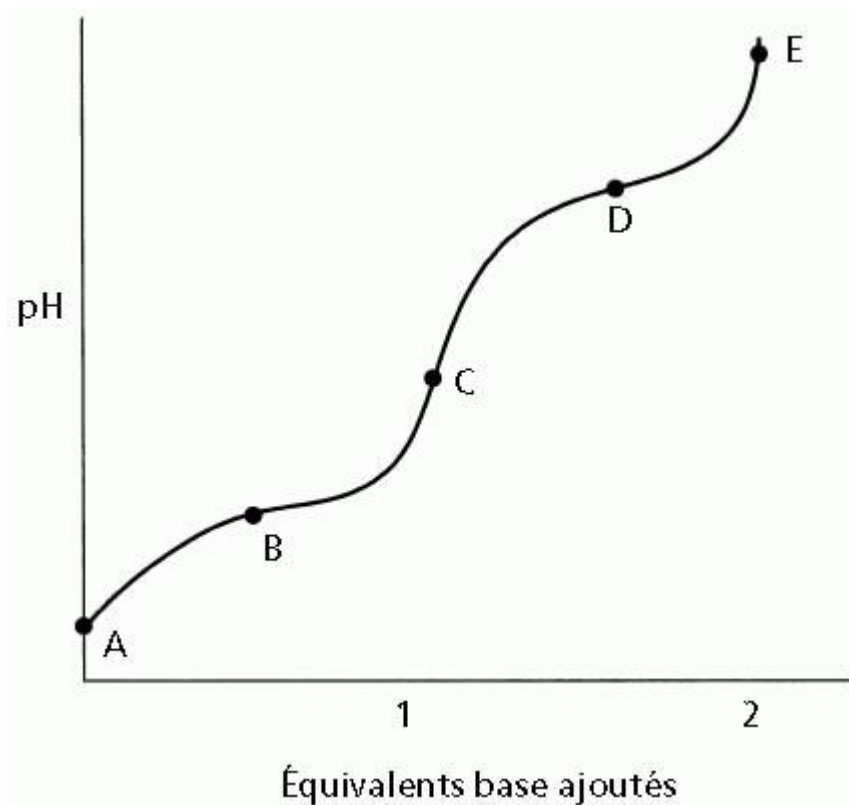
18. D. $C_1 V_1 = C_2 V_2$

$$(0,03 \text{ M})(x \text{ ml}) = (0,1)(30 \text{ ml})$$

$$x = 100 \text{ ml}$$

Notez que l'acide phosphorique est triprotonique mais que 0,1 N indique qu'il y a 0,1 mole de protons d'acide.

Il peut être répondu aux questions 19 à 23 d'après la courbe de titration suivante.



Supposez que l'acide inconnu est complètement titré par NaOH.

19. L'acide inconnu doit être :

- A. Un acide monoprotique.
- B. Un acide diprotique.
- C. Un acide triprotique.
- D. Aucune des réponses ci-dessus.

Afficher la réponse

19. B. L'acide nécessite deux équivalents de base pour être complètement titré ; donc, ce doit être un acide diprotique. Au point A, l'acide a tous ses protons, par exemple, H_2SO_4 . Au point B, l'acide existe à 50 % sous une forme complètement protonée et à 50 % sous une forme monoprotinée (50 % H_2SO_4 et 50 % HSO_4^-). En C, l'acide existe uniquement sous forme monoprotinée (100 % HSO_4^-). Au point D, l'acide existe à 50 % sous forme de HSO_4^- et à 50 % sous forme de SO_4^{2-} . Finalement, au point E, l'acide est à 100 % sous forme SO_4^{2-} . Le point B est appelé pK_1 et le point D est pK_2 . La région tampon est la zone la plus plate de la courbe (la région qui résiste à l'augmentation de pH quand on ajoute de la base). L'acide a deux régions tampon : autour du point B et autour du point D.

20. Le pK_{a2} de cet acide est situé au point :

A. A.

B. B.

C. C.

D. D.

Afficher la réponse

20. D.

21. À quel point l'acide est-il à 50 % sous une forme ayant tous ses protons et à 50 % sous une forme ayant perdu un seul proton ?

A. A.

B. B.

C. C.

D. D.

E. E.

Afficher la réponse

21. B.

22. À quel point l'acide est-il à 100 % sous une forme ayant perdu un seul proton ?

A. A.

B. B.

C. C.

D. D.

E. E.

Afficher la réponse

22. C.

23. Quel point se trouve au centre de la meilleure région tampon ?

A. A.

B. B.

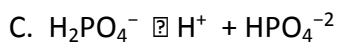
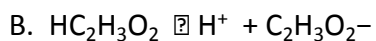
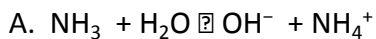
C. C.

D. D.

Afficher la réponse

23. B.

24. Lequel agit comme un système tampon ?



D. Toutes les réponses précédentes.

Afficher la réponse

24. D. Notez que ces trois réactions augmentent toutes la production de H^+ ou de OH^- ou bien diminuent la production de H^+ ou de OH^- et résistent ainsi aux variations de pH. Cette caractéristique fait de ces réactions des systèmes tampon.

25. Lesquels agissent comme la meilleure solution tampon ?

A. Les sels.

B. Les acides ou les bases faibles et leurs sels.

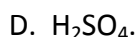
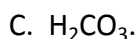
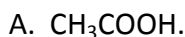
C. Les acides ou les bases fortes.

D. Les acides ou les bases forts et leurs sels.

Afficher la réponse

25. B. Les acides ou les bases faibles et leurs sels sont les meilleurs systèmes tampon.

26. Lequel *ne serait pas* utilisé comme solution tampon ?



Afficher la réponse

26. D. H_2SO_4 est un acide fort. Les acides faibles et leurs sels sont de bons tampons. Les autres choix sont soit des acides faibles, soit des bases faibles.

27. Pour constituer une solution tampon de $\text{pH} = 4$, un acide ayant un pK_a de 3,0 devrait être préparé avec un sel dans la proportion à l'acide de :

A. 1/1.

B. 1/10.

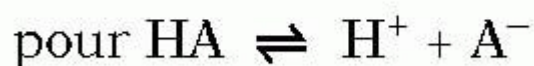
C. 1/100.

D. 10/1.

Afficher la réponse

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left[\frac{\text{sel}}{\text{acide}} \right]$$

$$\text{ou } \text{pH} = \text{pK}_a + \log \left[\frac{\text{A}^-}{\text{HA}} \right]$$



Donc, $4 = 3 + \log(x)$

27. D. $1 = \log x \quad x = 10$

28. Un acide ayant un $K_a = 1 \times 10^{-5}$, et un sel dans le rapport de 1/10 à l'acide auraient un pH de :

A. 3.

B. 4.

C. 5.

D. 6.

Afficher la réponse

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left[\frac{\text{sel}}{\text{acide}} \right]$$

$$K_a = 1 \times 10^{-5}$$

$$\text{pK}_a = -\log(10^{-5}) = 5$$

$$\text{pH} = 5 + \log(1/10) = 5 + \log 10^{-1}$$

28. B. $= 5 + (-1) = 4$

SOLUTIONS

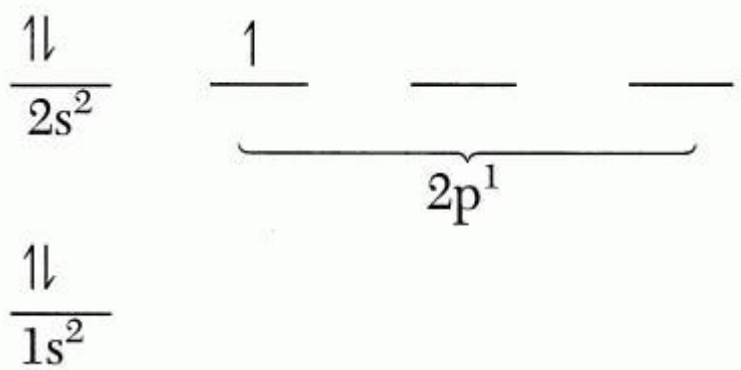
NA

Acides, bases et tampons

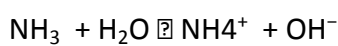
1. D. Les acides de Brønsted-Lowry sont définis comme des donneurs de protons (ex. : HCl, H₂SO₄), alors que les bases de Brønsted-Lowry sont définies comme des accepteurs de protons (ex. : HSO₄⁻, NO₃⁻). Les acides de Lewis sont considérés comme des accepteurs d'électrons, alors que les bases de Lewis sont des donneurs d'électrons.

2. B. L'acide acétique (CH_3COOH) est un donneur de protons et un acide faible.

3. A. Le bore a un nombre atomique de cinq et, comme il est montré, a de l'espace dans les orbitales p pour accepter des électrons.



4. D. Les bases de Lewis sont des donneurs d'électrons. L'ammoniac a une paire d'électrons non liée qui est attachée à l'azote. Ces électrons peuvent être donnés pour former des liaisons avec d'autres composés. L'ammoniac peut aussi se comporter comme un accepteur d'électrons comme le montre la réaction suivante :



5. C. Les composés amphotères se comportent comme des acides et des bases de Brønsted-Lowry. Dans la réaction suivante, notez que l'ion HSO_4^- agit à la fois comme donneur de protons et comme accepteur de protons :

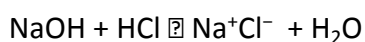
6. C. L'acide le plus fort a la valeur de K_a la plus élevée.

7. B. L'acide le plus faible a la base conjuguée la plus forte.

8. D. L'élévation du point d'ébullition = $i \cdot k \cdot m$ où i = nombre de particules produites quand une molécule de soluté se dissocie, k = constante d'élévation de l'ébullition et m = molalité. Dans ce problème, les molalités acides ne sont pas connues.

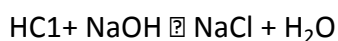
9. C. HCl est un acide fort. Les acides forts ont des bases conjuguées faibles.

10. B. Les acides et les bases réagissent pour former de l'eau et des sels :



un sel eau

11. C. Les sels des acides forts ou des bases fortes sont neutres. Par exemple



acide fort base forte neutre

12. A. HNO_3 est le seul acide fort.

13. C. Examinez l'équation suivante :

$$0,01 \text{ M} = \frac{0,01 \text{ mol H}^+}{\text{litre}}$$

14. B. HCl se dissocie complètement en solution :

$$37 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{74 \text{ g}} = 0,5 \text{ mol Ca(OH)}_2$$

$$\frac{2 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ mol Ca(OH)}_2} \times 0,5 \text{ mol Ca(OH)}_2 = 1,0 \text{ mol OH}^-$$

$$11 \times \frac{0,55 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1} \times \frac{2 \text{ mol H}^+}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 1,1 \text{ mol H}^+$$

$$\text{H}^+ \text{ total} = 1,1 \text{ mol H}^+ - 1 \text{ mol OH}^- = 0,1 \text{ mol H}^+ \\ 0,1 \text{ mol H}^+ / \text{l}$$

15. D. $\text{pH} = -\log(0,1) = 1$ $\text{pOH} = 14 - (1) = 13$

$$\text{Kb} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 2 \times 10^{-5}$$

$$\text{Si } \text{pH} = 10, \text{ pOH} = 4, [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-4}$$

$$\text{Donc, } \frac{[\text{NH}_4^+][1 \times 10^{-4}]}{[4 \times 10^{-1}]} = 2 \times 10^{-5}$$

16. A. $[\text{NH}_4^+] = 0,08 \text{ M}$

$$\begin{aligned}
 \frac{C_1 V_1}{\text{nb de mol H}^+} &= \frac{C_2 V_2}{\text{nb de mol de OH}^-} \\
 &= (x \text{ ml})(0,15 \text{ M}) \left[\frac{2 \text{ mol H}^+}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \right] \\
 &= (30 \text{ ml})(0,2 \text{ M}) \left[\frac{1 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ mol NaOH}} \right]
 \end{aligned}$$

17. A. $x = 20 \text{ ml}$

18. D. $C_1 V_1 = C_2 V_2$

$(0,03 \text{ M})(x \text{ ml}) = (0,1)(30 \text{ ml})$

$x = 100 \text{ ml}$

Notez que l'acide phosphorique est triprotonique mais que 0,1 N indique qu'il y a 0,1 mole de protons d'acide.

19. B. L'acide nécessite deux équivalents de base pour être complètement titré ; donc, ce doit être un acide diprotonique. Au point A, l'acide a tous ses protons, par exemple, H_2SO_4 . Au point B, l'acide existe à 50 % sous une forme complètement protonée et à 50 % sous une forme monoprotée (50 % H_2SO_4 et 50 % HSO_4^-). En C, l'acide existe uniquement sous forme monoprotée (100 % HSO_4^-). Au point D, l'acide existe à 50 % sous forme de HSO_4^- et à 50 % sous forme de SO_4^{2-} . Finalement, au point E, l'acide est à 100 % sous forme SO_4^{2-} . Le point B est appelé pK_1 et le point D est pK_2 . La région tampon est la zone la plus plate de la courbe (la région qui résiste à l'augmentation de pH quand on ajoute de la base). L'acide a deux régions tampon : autour du point B et autour du point D.

20. D.

21. B.

22. C.

23. B.

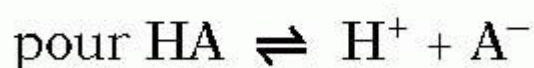
24. D. Notez que ces trois réactions augmentent toutes la production de H^+ ou de OH^- ou bien diminuent la production de H^+ ou de OH^- et résistent ainsi aux variations de pH. Cette caractéristique fait de ces réactions des systèmes tampon.

25. B. Les acides ou les bases faibles et leurs sels sont les meilleurs systèmes tampon.

26. D. H_2SO_4 est un acide fort. Les acides faibles et leurs sels sont de bons tampons. Les autres choix sont soit des acides faibles, soit des bases faibles.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left[\frac{\text{sel}}{\text{acide}} \right]$$

$$\text{ou } \text{pH} = \text{pK}_a + \log \left[\frac{\text{A}^-}{\text{HA}} \right]$$



Donc, $4 = 3 + \log(x)$

27. D. $1 = \log x \quad x = 10$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left[\frac{\text{sel}}{\text{acide}} \right]$$

$$\text{K}_a = 1 \times 10^{-5}$$

$$\text{pK}_a = -\log(10^{-5}) = 5$$

28. B. $\text{pH} = 5 + \log(1/10) = 5 + \log 10^{-1}$
 $= 5 + (-1) = 4$

QUESTIONS DE RÉVISION

NA

Section III : La thermochimie, les processus de vitesse et l'électrochimie

La thermochimie

1. Laquelle est une fonction d'état ?

A. ΔS .

B. ΔH .

C. ΔG .

D. Les trois précédentes.

Afficher la réponse

1. D. Les variations d'entropie, d'enthalpie et d'énergie libre sont des fonctions d'état car elles dépendent uniquement de l'état initial et de l'état final du système et sont indépendantes des chemins empruntés pour atteindre l'état final.

2. La variation d'énergie se produisant dans une réaction chimique à pression constante s'appelle :

A. ΔS .

B. ΔH .

C. ΔG .

D. ΔE .

Afficher la réponse

2. B. La variation d'enthalpie se définit comme la quantité de chaleur absorbée (variation d'énergie) quand une réaction a lieu à pression constante. Le choix A se réfère à la variation d'entropie (ou « hasard » d'un système) alors que le choix C se réfère à la variation d'énergie libre. Le choix D se réfère à la variation d'énergie indépendante de la pression.

3. Quelle réaction tend à être la plus stable ?

A. Une réaction endothermique.

B. Une réaction exothermique.

C. Toutes deux sont également stables.

D. Aucune des deux n'est stable.

Afficher la réponse

3. B. Les réactions exothermiques sont plus spontanées et plus stables que les réactions endothermiques.

4. Les systèmes thermodynamiques qui ont une grande stabilité tendent à présenter :

A. Un ΔH minimum et un ΔS minimum.

B. Un ΔH minimum et un ΔS maximum.

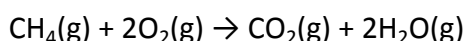
C. Un ΔH maximum et un ΔS minimum.

D. Un ΔH maximum et un ΔS maximum.

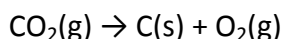
Afficher la réponse

4. B. Comme $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ΔG est plus négatif (et la réaction plus spontanée) quand ΔH est diminué ou ΔS augmenté.

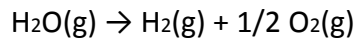
5. Quel est le ΔH° pour la décomposition du méthane en C(s) et gaz diatomiques ?



$$\Delta H = -191,8 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = +94,0 \text{ kJ/mol}$$



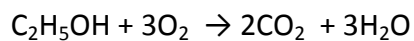
$$\Delta H = + 57,8 \text{ kJ/mol}$$

- A. + 17,8 kJ.
- B. + 401,4 kJ.
- C. -17,8 kJ.
- D. - 401,4 kJ.

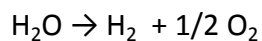
Afficher la réponse

5. A. Les équations doivent être orientées avec le méthane comme réactif et les gaz diatomiques comme produits :

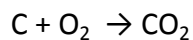
6. Considérant les données suivantes, quelle est la chaleur de formation de l'éthanol ?



$$\Delta H = - 327,0 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H = + 68,3 \text{ kcal/mol}$$



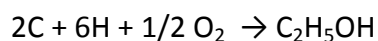
$$\Delta H = -94,1 \text{ kcal/mol}$$

- A. -66,1 kcal
- B. + 67,2 kcal
- C. + 66,1 kcal.
- D. - 67,2 kcal.

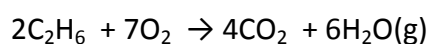
Afficher la réponse

6. A. Observez la solution suivante :

L'équation finale est :



7. La combustion de l'éthane produit du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. La réaction équilibrée est :



$$\Delta H^\circ_f (\text{C}_2\text{H}_6) = - 20,2 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2) = -94,1 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O(g)}) = -57,8 \text{ kcal/mol}$$

Quelle est la chaleur de réaction de la combustion de 60 grammes d'éthane ?

- A. -341,4 kcal.
- B. -254,3 kcal.
- C. -505,8 kcal.
- D. -682,8 kcal.

Afficher la réponse

7. D. Remarque : Le but est de trouver la chaleur de combustion de 60 g ou 2 moles du composé. Examinez le calcul suivant :

$$\text{chaleur pour 2 moles de C}_2\text{H}_6 = -682,8 \text{ kcal}$$

Remarque : La réaction équilibrée utilise 2 moles d'éthane ; donc *ne multipliez pas* par 2.

8. Dans la réaction suivante, l'entropie $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$:

- A. Augmente.
- B. Diminue.
- C. Reste la même.
- D. Impossible à déterminer.

Afficher la réponse

8. B. Le désordre du système diminue alors que des molécules plus complexes et plus ordonnées se forment à partir de la réaction des gaz H_2 et O_2 . De plus, 3 moles de gaz se combinent pour former 2 moles de gaz.

9. L'entropie, terme de thermodynamique, est :

- A. L'énergie disponible pour être convertie en travail mécanique.
- B. Une mesure du « hasard » (*randomness*, en anglais) dans un système.
- C. Plus élevée dans un échantillon donné de H_2O gaz que dans le même échantillon à l'état liquide.
- D. B et C.

Afficher la réponse

9. D. L'entropie est l'énergie non disponible qui ne peut pas être transformée en travail mécanique. Les choix B et C sont justes. Les gaz tendent à contenir plus d'énergie que les liquides du même élément et ils possèdent un plus grand degré de « hasard » ou désordre

(*randomness*, en anglais).

10. La transformation de $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ est non spontanée sous une pression de 760 torr et aux températures supérieures à 373 K parce que :

- A. ΔH est inférieur à $T\Delta S$.
- B. ΔH est positif.
- C. ΔG est négatif.
- D. ΔH est supérieur à $T\Delta S$.

Afficher la réponse

10. D. Les processus non spontanés ont des valeurs de ΔG positives. Comme $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ΔG est positif quand ΔH est supérieur à $T\Delta S$.

11. Si une réaction chimique a un ΔH positif et un ΔS négatif, la réaction tend à être :

- A. Spontanée.
- B. Non spontanée.
- C. À l'équilibre.
- D. Impossible à déterminer.

Afficher la réponse

11. B. ΔG tend à être positif, aussi la réaction tend-elle à être non spontanée.

12. Si une réaction chimique a une valeur de $\Delta H = X$, une valeur de $\Delta S = Y$, une valeur de $\Delta G = X - RY$ et se produit à R kelvins, la réaction est :

- A. Spontanée.
- B. Non spontanée.
- C. À l'équilibre.
- D. Impossible à déterminer.

Afficher la réponse

12. D. La réponse ne peut être déterminée parce que, lorsque la valeur donnée de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, les deux termes s'éliminent. Le système est à l'équilibre quand $\Delta G = 0$ mais dans cette question, les deux termes de l'équation s'annulent :

13. L'énergie de dissociation de liaison est :

- A. L'énergie libérée quand une liaison entre deux atomes de gaz est brisée.
- B. L'énergie nécessaire pour briser une liaison entre deux atomes de gaz.

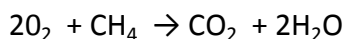
C. Utile pour estimer la variation d'enthalpie d'une réaction.

D. B et C.

Afficher la réponse

13. D. Les choix B et C sont justes. L'énergie de dissociation de liaison est l'énergie nécessaire pour briser une liaison entre deux éléments gazeux et elle est utile pour estimer la variation d'enthalpie de la réaction.

14. Quelle est la variation d'énergie dans la réaction suivante ?



Utilisez les énergies de dissociation de liaison suivantes :

C – C 340 kJ/mol

C – H 420 kJ/mol

O = O 490 kJ/mol

O – H 460 kJ/mol

C = O 720 kJ/mol

A. 1920 kJ/mol.

B. 620 kJ/mol.

C. 1210 kJ/mol.

D. Aucune des réponses précédentes.

Afficher la réponse

14. D. Les structures moléculaires sont les suivantes :

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \sigma \text{ des énergies des liaisons brisées} - \sigma \text{ des énergies des liaisons formées} = [2(490) + 4(420)] - [2(720) + 4(460)] = -620 \text{ kJ/mol.}$$

La réaction est exothermique.

SOLUTIONS

NA

La thermochimie

1. D. Les variations d'entropie, d'enthalpie et d'énergie libre sont des fonctions d'état car elles dépendent uniquement de l'état initial et de l'état final du système et sont indépendantes des chemins empruntés pour atteindre l'état final.

2. B. La variation d'enthalpie se définit comme la quantité de chaleur absorbée (variation d'énergie) quand une réaction a lieu à pression constante. Le choix A se réfère à la variation

d'entropie (ou « hasard » d'un système) alors que le choix C se réfère à la variation d'énergie libre. Le choix D se réfère à la variation d'énergie indépendante de la pression.

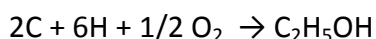
3. B. Les réactions exothermiques sont plus spontanées et plus stables que les réactions endothermiques.

4. B. Comme $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ΔG est plus négatif (et la réaction plus spontanée) quand ΔH est diminué ou ΔS augmenté.

5. A. Les équations doivent être orientées avec le méthane comme réactif et les gaz diatomiques comme produits :

6. A. Observez la solution suivante :

L'équation finale est :



7. D. Remarque : Le but est de trouver la chaleur de combustion de 60 g ou 2 moles du composé. Examinez le calcul suivant :

chaleur pour 2 moles de $C_2H_6 = -682,8 \text{ kcal}$

Remarque : La réaction équilibrée utilise 2 moles d'éthane ; donc *ne multipliez pas* par 2.

8. B. Le désordre du système diminue alors que des molécules plus complexes et plus ordonnées se forment à partir de la réaction des gaz H_2 et O_2 . De plus, 3 moles de gaz se combinent pour former 2 moles de gaz.

9. D. L'entropie est l'énergie non disponible qui ne peut pas être transformée en travail mécanique. Les choix B et C sont justes. Les gaz tendent à contenir plus d'énergie que les liquides du même élément et ils possèdent un plus grand degré de « hasard » ou désordre (*randomness*, en anglais).

10. D. Les processus non spontanés ont des valeurs de ΔG positives. Comme $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ΔG est positif quand ΔH est supérieur à $T\Delta S$.

11. B. ΔG tend à être positif, aussi la réaction tend-elle à être non spontanée.

12. D. La réponse ne peut être déterminée parce que, lorsque la valeur donnée de $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, les deux termes s'éliminent. Le système est à l'équilibre quand $\Delta G = 0$ mais dans cette question, les deux termes de l'équation s'annulent :

13. D. Les choix B et C sont justes. L'énergie de dissociation de liaison est l'énergie nécessaire pour briser une liaison entre deux éléments gazeux et elle est utile pour estimer la variation d'enthalpie de la réaction.

14. D. Les structures moléculaires sont les suivantes :

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \sigma \text{ des énergies des liaisons brisées} - \sigma \text{ des énergies des liaisons formées} = [2(490) + 4(420)] - [2(720) + 4(460)] = -620 \text{ kJ/mol.}$$

La réaction est exothermique.

QUESTIONS DE RÉVISION

NA

Section II : La thermochimie, les processus de vitesse et l'électrochimie

La cinétique et l'équilibre

1. Laquelle *n'est pas* une condition importante d'une réaction chimique ?

- A. Les molécules qui réagissent sont correctement orientées les unes par rapport aux autres.
- B. Les molécules ont une énergie suffisante pour réagir, une fois qu'elles sont entrées en collision.
- C. Les molécules doivent être en contact.
- D. Aucune des propositions ci-dessus.

Afficher la réponse

1. D. Tous ces choix sont des conditions importantes pour permettre aux réactions chimiques de se produire.

2. Si une réaction se déroule en plusieurs étapes, le processus élémentaire qui a la plus haute énergie d'activation est appelé :

- A. L'étape favorable.
- B. L'étape de transition.
- C. L'étape du complexe activé.
- D. L'étape déterminant la vitesse.

Afficher la réponse

2. D. L'étape déterminant la vitesse est celle qui a la plus haute énergie d'activation.

3. Quel facteur *ne décrit pas* les complexes activés ?

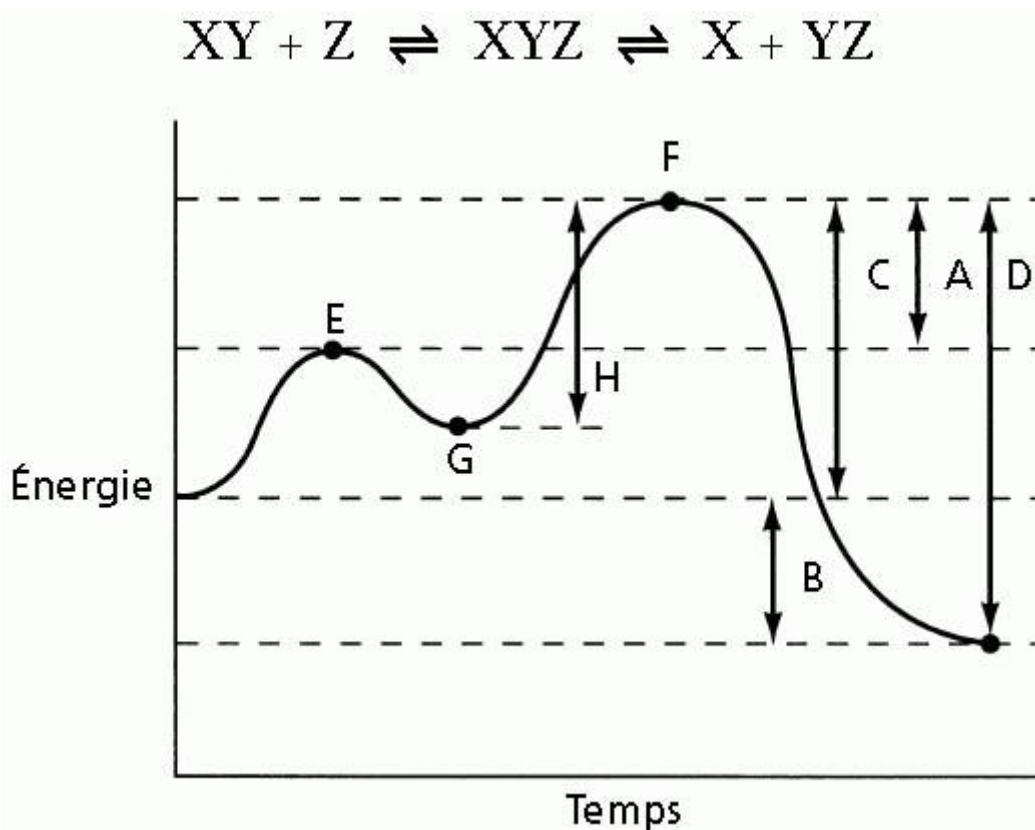
- A. Ils ont une géométrie spécifique.
- B. Ils sont extrêmement réactifs.
- C. Ils peuvent être isolés chimiquement.
- D. Ils se décomposent rapidement.

Afficher la réponse

3. C. Les complexes activés se décomposent rapidement, adoptent des configurations géométriques spécifiques, sont extrêmement réactifs mais ne peuvent pas être isolés chimiquement.

Les réponses aux questions 4 à 7 sont basées sur la courbe suivante et sur la réaction globale.

La réaction se déroule en deux étapes consécutives.



4. Quel point est considéré comme le complexe activé pour cette réaction ?

- A. E.
- B. F.
- C. G.
- D. A ou B.

Afficher la réponse

4. D. Les deux pics dans cette réaction indiquent la présence d'étapes nécessitant de l'énergie. Chaque pic a un complexe activé (intermédiaire à haute énergie). Ces complexes sont situés aux points E et F.

5. L'énergie d'activation de la réaction inverse est donnée par :

- A. A.
- B. B.
- C. C.
- D. D.

Afficher la réponse

5. D. L'énergie d'activation de la réaction inverse se mesure du point d'énergie la plus basse jusqu'au complexe activé d'énergie la plus élevée. Cette situation correspond au choix D. L'énergie d'activation totale de la réaction directe correspond au choix C. Les énergies d'activation individuelles pour chacune des deux premières étapes sont mesurées, respectivement, par la distance entre le point de contenu d'énergie de départ et le point E ou le point H.

6. L'énergie d'activation de la réaction directe est donnée par :

- A. A.
- B. B.
- C. C.
- D. D.

Afficher la réponse

6. C. Les énergies d'activation des réactions exothermiques directes sont représentées par la distance entre le contenu énergétique de départ et le contenu énergétique du complexe activé.

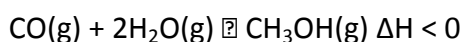
7. La variation d'énergie (ΔE) de la réaction totale est donnée par :

- A. A.
- B. B.
- C. C.
- D. D.

Afficher la réponse

7. B. La variation d'énergie pour cette réaction (ou ΔH) est la différence entre les contenus énergétiques des réactifs et ceux des produits, choix B.

Les questions 8 à 10 sont basées sur la réaction d'équilibre suivante :



8. Si la température du système s'élève, l'équilibre :

- A. Est déplacé vers la droite.

- B. Est déplacé vers la gauche.
- C. N'est pas affecté.
- D. Est variable.

Afficher la réponse

8. B. Dans les réactions exothermiques, la chaleur libérée peut être considérée comme un produit de la réaction directe. Si la température du système est augmentée, la chaleur et l'autre produit de la réaction directe, le méthanol, se combinent pour faire aller la réaction en sens inverse. Cette question est une application du principe de Le Chatelier. La perturbation que constitue l'ajout de chaleur à cette réaction va amener le système, en équilibre à l'origine, à s'ajuster d'une manière qui compense la perturbation, en consommant de la chaleur et en déplaçant la réaction vers la gauche.

9. Quel facteur tendrait à augmenter la production de méthanol à l'équilibre ?

- A. Abaisser la température du système.
- B. Diminuer la pression.
- C. Diminuer le volume.
- D. A ou C.

Afficher la réponse

9. D. Ajoutez les coefficients molaires dans la réaction équilibrée. Notez que cette somme est trois pour les réactifs et deux pour les produits. Diminuer la pression tend à favoriser le côté de la réaction qui a une somme des coefficients molaires plus élevée (gauche). Diminuer le volume favorise le côté qui a une somme des coefficients molaires plus basse. Diminuer la température du système favorise la production de plus de chaleur et favorise le déplacement de l'équilibre vers la droite. Les choix A et C étant justes pour ce problème, la bonne réponse est D.

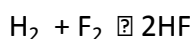
10. Quel facteur tendrait à diminuer la valeur de la constante d'équilibre K ?

- A. Diminuer la température de ce système.
- B. Diminuer la pression de ce système.
- C. Diminuer le volume.
- D. Aucun des facteurs précédents.

Afficher la réponse

10. D. Aucune des variations évoquées ne tend à diminuer la *grandeur* de la constante d'équilibre K. Dans le cas d'une réaction exothermique, diminuer la température augmente la grandeur de K. Les variations de volume, de pression ou de concentration n'affectent pas la grandeur de K.

Les questions 11 et 12 sont basées sur l'équation suivante :



11. Si la concentration de H_2 est augmentée,

- A. L'équilibre se déplace vers la droite.
- B. La consommation de fluor est favorisée.
- C. L'équilibre se déplace vers la gauche.
- D. La réponse est A et B.

Afficher la réponse

11. D. Si la concentration de H_2 est augmentée, selon le principe de Le Chatelier, l'équilibre de la réaction se déplace vers la droite. Cela conduit à une plus grande production de HF et à une consommation de F_2 .

12. Si un catalyseur est ajouté, laquelle de ces affirmations est vraie ?

- A. Les concentrations à l'équilibre peuvent être modifiées.
- B. La réaction directe est favorisée.
- C. L'équilibre est déplacé vers le produit le plus favorable énergétiquement.
- D. Les vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse sont accélérées de façon égale.

Afficher la réponse

12. D. Les catalyseurs augmentent la vitesse des réactions en abaissant l'énergie d'activation. Les catalyseurs accélèrent également aussi bien la réaction directe que la réaction inverse. Ils ne déplacent pas l'équilibre ni ne changent les concentrations à l'équilibre.

13. Laquelle de ces affirmations est vraie ?

- A. La constante d'équilibre d'une réaction peut être, en partie, déterminée à partir de l'énergie d'activation.
- B. L'ordre d'une réaction peut être déterminé, en partie, à partir de l'énergie d'activation.
- C. La constante de vitesse d'une réaction peut être déterminée, en partie, à partir de l'énergie d'activation.
- D. La concentration des réactifs à l'équilibre peut être déterminée, en partie, à partir de l'énergie d'activation.

Afficher la réponse

13. C. La constante de vitesse est liée à l'énergie d'activation par l'équation suivante :

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

k = constante de vitesse

E_a = énergie d'activation

A = constante

$$R = 1,99 \text{ cal/mol} \times K$$

14. Dans les réactions chimiques, les catalyseurs :

- A. Abaissent l'énergie d'activation de la réaction d'origine.
- B. Subissent des changements permanents.
- C. Sont consommés de façon irréversible dans la réaction.
- D. Déplacent l'équilibre.

Afficher la réponse

14. A. Les catalyseurs diminuent l'énergie d'activation en créant un *nouveau* chemin. Ils diminuent l'énergie d'activation de l'état de transition.

15. Étant donné l'équation : $x\text{A} + y\text{B} \rightarrow z\text{C}$, l'expression de la vitesse de cette réaction en termes de vitesse de variation de concentration de C en fonction du temps est :

- A. $k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$
- B. $k[\text{A}]^y[\text{B}]^x$
- C. $k[\text{A}]^x[\text{B}]^{yz}$
- D. Impossible à déterminer.

Afficher la réponse

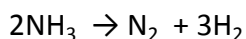
15. D. Les expressions de vitesses sont déterminées par l'examen des données de vitesse d'une réaction. Le calcul n'est pas semblable à celui de la constante d'équilibre. Puisque les données de vitesse pour cette équation ne sont pas fournies, l'expression de vitesse ne peut être déterminée. Le type de données de vitesse qui est nécessaire est semblable à celui présenté avec les questions 19 à 21.

16. Une boîte contient NH_3 , N_2 et H_2 à l'équilibre. L'analyse montre que $[\text{NH}_3] = 0,1 \text{ M}$, $[\text{N}_2] = 0,2 \text{ M}$ et $[\text{H}_2] = 0,3 \text{ M}$. Quel est le K pour la décomposition de NH_3 en N_2 et H_2 ?

- A. $K = (0,2)(0,3)^2/(0,1)$
- B. $K = (0,1)^2/(0,2)(0,3)^3$
- C. $K = (0,1)/(0,2)^2(1,5)^3$
- D. $K = (0,2)(0,3)^3/(0,1)^2$

Afficher la réponse

16. D. Observez la réaction équilibrée suivante et le calcul :

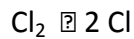


17. Si K est 4×10^{-4} pour $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}(\text{g})$ à 1000 K et que 1 M de $\text{Cl}_2(\text{g})$ est placée dans un conteneur et vient à l'équilibre, quelle est la concentration de $\text{Cl}(\text{g})$ à l'équilibre ?

- A. 0,02 M.
- B. 0,01 M.
- C. 0,04 M.
- D. 0,05 M.

Afficher la réponse

17. A. Observez le calcul suivant :



Avant l'équilibre : 1 M O

À l'équilibre : 1 M – x 2x

(Ignorez x au dénominateur car il est petit.)

$$x = 0,01$$

$$2x = 0,02$$

18. Pour $\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ à 500 K, $K = 0,001$. Si 0,5 M de CO_2 est placée dans un conteneur et vient à l'équilibre, quelle expression permettrait de calculer la quantité de CO_2 qui se décompose ?

A.
$$\frac{(0,5 - x)(1 / 2x)^{1/2}}{x} = 0,001$$

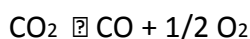
B.
$$\frac{(x)(1 / 2x)^{1/2}}{0,5 - x} = 0,01$$

C.
$$\frac{(x - 0,5)(1 / 2x)^{1/2}}{0,5 - x} = 0,001$$

D.
$$\frac{(x)(x)}{(0,5 - x)^{1/2}} = 0,001$$

Afficher la réponse

18. B. Observez le calcul suivant :



Avant

l'équilibre : 0,5 M 0 0

À

l'équilibre : 0,5 – x x 1/2x

Les questions 19 à 21 se réfèrent aux données de vitesse pour la conversion des réactifs W, X et Y en produit Z.

Numéro de l'expérimentation	Concentration (mol/L)			Vitesse de formation de Z (mol/l.s)
	W	X	Y	
1	0,01	0,05	0,04	0,04
2	0,015	0,07	0,06	0,08
3	0,01	0,15	0,04	0,36
4	0,03	0,07	0,06	0,08
5	0,01	0,05	0,16	0,08

19. Quel est l'ordre (exposant) global de la réaction ?

- A. 2.
- B. 2 1/2.
- C. 3.
- D. 3 1/2.

Afficher la réponse

19. B. Pour trouver l'ordre par rapport à W, reportez-vous aux expériences 2 et 4. Les concentrations de X et de Y ne varient pas, quand on compare les expériences 2 et 4, mais la concentration de W varie de 0,015 à 0,03. Cela correspond à une augmentation d'un facteur deux. Cependant, cette augmentation de concentration ne correspond à aucune augmentation de la vitesse (0,08 à 0,08). Donc, l'ordre par rapport à W est zéro. L'ordre par rapport à X peut être trouvé en se reportant aux expériences 1 et 3. Les concentrations de W et de Y sont constantes et la concentration de X augmente d'un facteur trois (de 0,05 à 0,15). Cela correspond à une augmentation de vitesse de neuf fois (de 0,04 à 0,36). L'ordre par rapport à X est deux. L'ordre par rapport à Y est trouvé en se reportant aux expériences 1 à 5. Les concentrations de W et X ne changent pas mais [Y] s'élève d'un facteur quatre. La vitesse, de l'expérience 1 à l'expérience 5, augmente d'un facteur deux. Cela correspond à un ordre qui est

une racine carrée ou une demi-puissance pour Y. L'ordre (exposant) total est trouvé en prenant la somme des ordres de X, Y et Z. Cela donne $0 + 2 + 1/2 = 2 \frac{1}{2}$.

20. L'ordre (exposant) par rapport à W suggère que la vitesse de formation de Z est :

- A. Dépendante de [W].
- B. Semi-dépendante de [W].
- C. Indépendante de [W]
- D. Impossible à déterminer.

Afficher la réponse

20. C. Puisque l'ordre par rapport à W est zéro, la vitesse de formation de Z ne dépend pas de la concentration de W.

21. La valeur de k dans l'expérimentation 1 (grandeur seule) est :

- A. 20.
- B. 40.
- C. 60.
- D. 80.

Afficher la réponse

21. D. Observez le calcul suivant :

$$\text{vitesse} = K[W]^0[X]^2[Z]^{1/2}$$

$$0,04 = K[0,01]^0[0,05]^2[0,04]^{1/2}$$

$$0,04 = (K)(1)(2,5 \times 10^{-3})(2 \times 10^{-1})$$

$$K = 80$$

SOLUTIONS

NA

La cinétique et l'équilibre

1. D. Tous ces choix sont des conditions importantes pour permettre aux réactions chimiques de se produire.
2. D. L'étape déterminant la vitesse est celle qui a la plus haute énergie d'activation.
3. C. Les complexes activés se décomposent rapidement, adoptent des configurations géométriques spécifiques, sont extrêmement réactifs mais ne peuvent pas être isolés chimiquement.
4. D. Les deux pics dans cette réaction indiquent la présence d'étapes nécessitant de l'énergie. Chaque pic a un complexe activé (intermédiaire à haute énergie). Ces complexes sont situés aux

points E et F.

5. D. L'énergie d'activation de la réaction inverse se mesure du point d'énergie la plus basse jusqu'au complexe activé d'énergie la plus élevée. Cette situation correspond au choix D. L'énergie d'activation totale de la réaction directe correspond au choix C. Les énergies d'activation individuelles pour chacune des deux premières étapes sont mesurées, respectivement, par la distance entre le point de contenu d'énergie de départ et le point E ou le point H.

6. C. Les énergies d'activation des réactions exothermiques directes sont représentées par la distance entre le contenu énergétique de départ et le contenu énergétique du complexe activé.

7. B. La variation d'énergie pour cette réaction (ou ΔH) est la différence entre les contenus énergétiques des réactifs et ceux des produits, choix B.

8. B. Dans les réactions exothermiques, la chaleur libérée peut être considérée comme un produit de la réaction directe. Si la température du système est augmentée, la chaleur et l'autre produit de la réaction directe, le méthanol, se combinent pour faire aller la réaction en sens inverse. Cette question est une application du principe de Le Chatelier. La perturbation que constitue l'ajout de chaleur à cette réaction va amener le système, en équilibre à l'origine, à s'ajuster d'une manière qui compense la perturbation, en consommant de la chaleur et en déplaçant la réaction vers la gauche.

9. D. Ajoutez les coefficients molaires dans la réaction équilibrée. Notez que cette somme est trois pour les réactifs et deux pour les produits. Diminuer la pression tend à favoriser le côté de la réaction qui a une somme des coefficients molaires plus élevée (gauche). Diminuer le volume favorise le côté qui a une somme des coefficients molaires plus basse. Diminuer la température du système favorise la production de plus de chaleur et favorise le déplacement de l'équilibre vers la droite. Les choix A et C étant justes pour ce problème, la bonne réponse est D.

10. D. Aucune des variations évoquées ne tend à diminuer la *grandeur* de la constante d'équilibre K. Dans le cas d'une réaction exothermique, diminuer la température augmente la grandeur de K. Les variations de volume, de pression ou de concentration n'affectent pas la grandeur de K.

11. D. Si la concentration de H_2 est augmentée, selon le principe de Le Chatelier, l'équilibre de la réaction se déplace vers la droite. Cela conduit à une plus grande production de HF et à une consommation de F_2 .

12. D. Les catalyseurs augmentent la vitesse des réactions en abaissant l'énergie d'activation. Les catalyseurs accélèrent également aussi bien la réaction directe que la réaction inverse. Ils ne déplacent pas l'équilibre ni ne changent les concentrations à l'équilibre.

13. C. La constante de vitesse est liée à l'énergie d'activation par l'équation suivante :

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

k = constante de vitesse

E_a = énergie d'activation

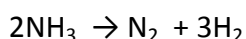
A = constante

R = 1,99 cal/mol \times K

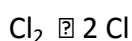
14. A. Les catalyseurs diminuent l'énergie d'activation en créant un *nouveau* chemin. Ils diminuent l'énergie d'activation de l'état de transition.

15. D. Les expressions de vitesses sont déterminées par l'examen des données de vitesse d'une réaction. Le calcul n'est pas semblable à celui de la constante d'équilibre. Puisque les données de vitesse pour cette équation ne sont pas fournies, l'expression de vitesse ne peut être déterminée. Le type de données de vitesse qui est nécessaire est semblable à celui présenté avec les questions 19 à 21.

16. D. Observez la réaction équilibrée suivante et le calcul :



17. A. Observez le calcul suivant :



Avant l'équilibre : 1 M 0

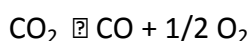
À l'équilibre : 1 M – x 2x

(Ignorez x au dénominateur car il est petit.)

$$x = 0,01$$

$$2x = 0,02$$

18. B. Observez le calcul suivant :



Avant

l'équilibre : 0,5 M 0 0

À

l'équilibre : 0,5 – x x 1/2x

19. B. Pour trouver l'ordre par rapport à W, reportez-vous aux expériences 2 et 4. Les concentrations de X et de Y ne varient pas, quand on compare les expériences 2 et 4, mais la concentration de W varie de 0,015 à 0,03. Cela correspond à une augmentation d'un facteur deux. Cependant, cette augmentation de concentration ne correspond à aucune augmentation de la vitesse (0,08 à 0,08). Donc, l'ordre par rapport à W est zéro. L'ordre par rapport à X peut être trouvé en se reportant aux expériences 1 et 3. Les concentrations de W et de Z sont constantes et la concentration de X augmente d'un facteur trois (de 0,05 à 0,15). Cela correspond à une augmentation de vitesse de neuf fois (de 0,04 à 0,36). L'ordre par rapport à X est deux. L'ordre par rapport à Y est trouvé en se reportant aux expériences 1 à 5. Les concentrations de W et X ne changent pas mais [Y] s'élève d'un facteur quatre. La vitesse, de

l'expérience 1 à l'expérience 5, augmente d'un facteur deux. Cela correspond à un ordre qui est une racine carrée ou une demi-puissance pour Y. L'ordre (exposant) total est trouvé en prenant la somme des ordres de X, Y et Z. Cela donne $0 + 2 + 1/2 = 2 \frac{1}{2}$.

20. C. Puisque l'ordre par rapport à W est zéro, la vitesse de formation de Z ne dépend pas de la concentration de W.

21. D. Observez le calcul suivant :

$$\text{vitesse} = K[W]^0[X]^2[Z]^{1/2}$$

$$0,04 = K[0,01]^0[0,05]^2[0,04]^{1/2}$$

$$0,04 = (K)(1)(2,5 \times 10^{-3})(2 \times 10^{-1})$$

$$K = 80$$

QUESTIONS DE RÉVISION

NA

Section III : La thermochimie, les processus de vitesse et l'électrochimie

L'électrochimie

1. Dans les cellules galvaniques, la réduction a lieu :

- A. A l'anode.
- B. A la cathode.
- C. Au pont salin.
- D. Soit A, soit B.

Afficher la réponse

1. B. Dans toutes les cellules, la réduction a lieu à la cathode et l'oxydation a lieu à l'anode (RED CAT/ANOX).

2. Dans les cellules galvaniques, l'anode attire :

- A. Les cations.
- B. Les anions.
- C. Les particules neutres.
- D. Aucun des réponses précédentes.

Afficher la réponse

2. B. Dans les cellules galvaniques, l'anode attire les anions. Les anions en solution vont vers l'anode et les cations en solution vont vers la cathode. À l'anode, l'oxydation se produit (perte d'électrons) ; donc, à l'anode, des ions positifs sont formés ou des ions négatifs sont consommés. En conséquence, des ions négatifs se dirigent vers l'anode pour équilibrer les charges dans cette zone.

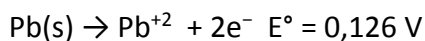
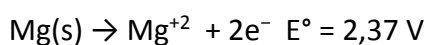
3. Si le ΔG° d'une cellule est positif, le E° de cette cellule est :

- A. Positif.
- B. Négatif.
- C. Neutre.
- D. Impossible à déterminer.

Afficher la réponse

3. B. Comme $G^\circ = -nFE$, quand E° est positif, G est négatif.

4. Une cellule galvanique est construite avec les deux éléments suivants et leurs ions. Quel est le E° de la réaction totale d'oxydation de $Mg(s)$ et de la réduction de $Pb(s)$?



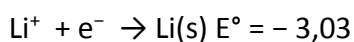
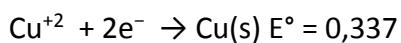
- A. $-2,496 \text{ V}$.
- B. $+2,496 \text{ V}$.
- C. $-2,244 \text{ V}$.
- D. $+2,244 \text{ V}$.

Afficher la réponse

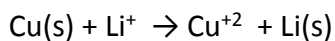
4. D. Oxydation de $Mg(s)$:

Noez que, lorsque une réaction s'inverse, le signe d' E° change.

Les questions 5-6 se réfèrent aux données fournies pour une cellule électrochimique constituée de $CuSO_4$ et $LiCl$.



La réaction totale est :



5. Quel est le E° de la cellule ?

- A. $+2,693 \text{ V}$.
- B. $+6,397 \text{ V}$.
- C. $-6,397 \text{ V}$.
- D. $-3,367 \text{ V}$.

Afficher la réponse

5. D. Prenez la première réaction et ajoutez-la à la seconde réaction. Multipliez l'équation inférieure par deux pour faire s'éliminer les électrons mais ne multipliez jamais la valeur de E° :

6. La réaction :

A. Se déroule spontanément comme il est écrit.

B. Se déroule dans la direction inverse.

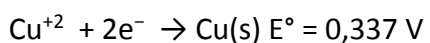
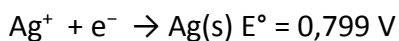
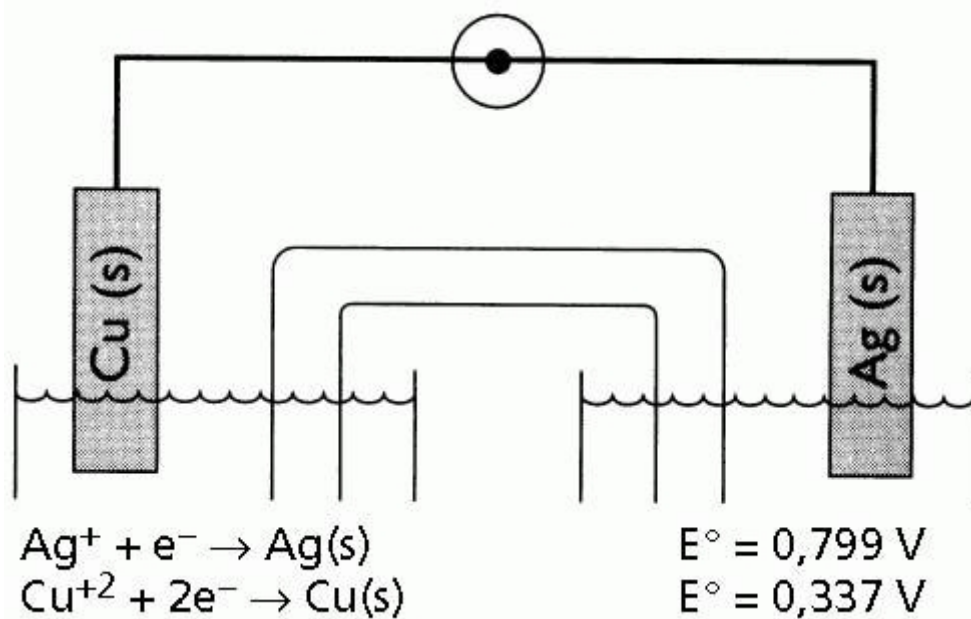
C. Est à l'équilibre.

D. Aucune des réponses précédentes.

Afficher la réponse

6. B. Puisque E° est négatif, G est positif et la réaction, telle qu'elle est écrite, n'est pas spontanée. Elle se déroule favorablement dans la direction inverse.

Les questions 7 à 14 impliquent la cellule galvanique et les potentiels standard qui suivent.



7. Quel est le E° de la cellule ?

A. + 1,598 V.

B. + 1,136 V.

C. + 0,462 V.

D. + 1,261 V.

Afficher la réponse

7. C. $E^\circ \text{ de la cellule} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$

$E^\circ \text{ de la cellule} = (0,799) - (0,337) = 0,462 \text{ V}$

La cathode est l'endroit où la réduction a lieu. Le potentiel de réduction le plus positif est l'endroit, dans une cellule, où se produit la réduction.

8. De quel et vers quel composant les électrons s'écoulent-ils ?

A. De l'électrode Cu vers l'électrode Ag.

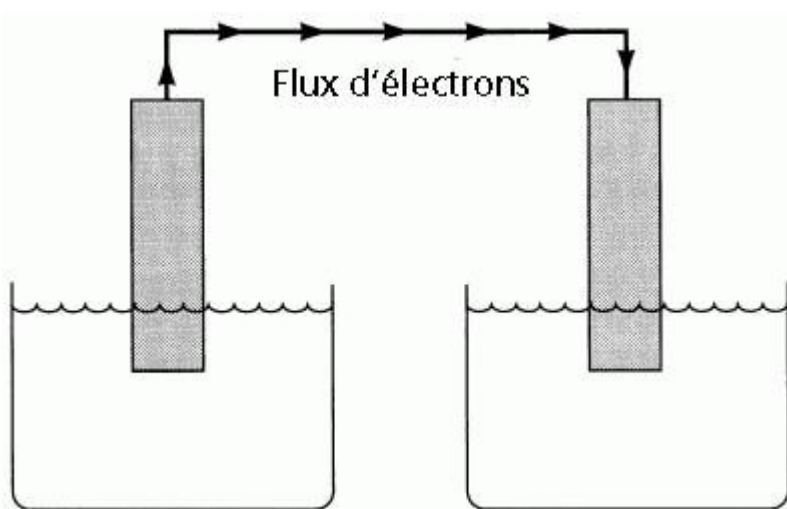
B. De l'électrode Ag vers l'électrode Cu.

C. De l'extrémité Cu du pont salin vers l'extrémité Ag du pont salin.

D. De l'électrode AgCl vers l'électrode CuSO₄.

Afficher la réponse

8. A. Comme 0,799 est supérieur à 0,337, Ag est réduit. Les électrons doivent donc circuler de la gauche vers la droite.



Ils doivent circuler de la gauche vers la droite parce que, pour obtenir un potentiel total de cellule positif, Ag⁺ doit être réduit (à la cathode) et Cu doit être oxydé (à l'anode). Les électrons circulent de l'anode vers la cathode.

9. Quelle électrode est l'anode et quel est le signe de sa charge ?

A. Ag, +

- B. Ag, –
- C. Cu, +
- D. Cu, –

Afficher la réponse

9. D. L'oxydation a lieu à l'anode. Comme Cu(s) est oxydé, Cu(s) est l'électrode anode.

L'anode est négative et attire les cations.

10. L'E° de cette cellule suggère que la réaction totale :

- A. Ne se déroule pas spontanément.
- B. Est à l'équilibre.
- C. Se déroule spontanément.
- D. Est instable.

Afficher la réponse

10. C. Comme E° est positif, G est négatif.

11. Quelle est la somme des coefficients de la réaction équilibrée qui a lieu dans cette cellule ?

- A. 2.
- B. 4.
- C. 6.
- D. 8.

Afficher la réponse

11. C. $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2} + 2\text{Ag(s)}$. La somme de ces coefficients est six. Quand vous multipliez les réactions par un coefficient, souvenez-vous de ne pas multiplier la valeur de E°.

12. Si la concentration de Cu^{+2} est 0,1 M et la concentration de Ag^+ est 0,01 M, quel est l'E de la cellule ?

- A. 1,154 V.
- B. 0,462 V.
- C. 0,453 V.
- D. 0,372 V.

Afficher la réponse

12. D. Utilisez l'équation de Nernst :

$$E = 0,462 - 0,03 \log (0,1/0,012) = + 0,372 \text{ V}$$

Cela est une cellule fortement « non spontanée ».

13. Si la concentration de Cu^{+2} était considérablement augmentée au-dessus de la concentration standard et que la concentration de Ag^+ restait constante, le rapport E°/E serait :

- A. Égal à un.
- B. Inférieur à un.
- C. Supérieur à un.
- D. Variable.

Afficher la réponse

$$E = E^\circ - 0,06 / 2 \log \frac{\text{Cu}^{+2}}{(\text{Ag}^+)^2}$$

13. C. Si $E = E^\circ - 0,06 / 2 \log$ et que Cu^+ augmente, le numérateur de la fraction précédente augmente et E diminue. Donc, E°/E doit augmenter et être supérieur à un.

14. Quelle affirmation est vraie, concernant la fonction du pont salin dans la cellule ?

- A. Il permet le passage de protons.
- B. Il permet le passage d'électrons.
- C. Il permet le flux d'ions.
- D. Il sépare les anions et les cations.

Afficher la réponse

14. C. Les ponts salins permettent le passage des ions, dans cet exemple, les anions SO_4^{-2} et Cl^- , pour équilibrer les charges négatives des deux cellules.

15. Dans les cellules électrolytiques, l'oxydation a lieu :

- A. A l'anode.
- B. A la cathode.
- C. Aux deux.
- D. A aucune des deux.

Afficher la réponse

15. A. L'oxydation se produit à l'anode dans tous les types de cellules électrochimiques.

16. Dans l'électrolyse, E° tend à être :

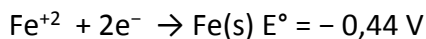
- A. Négatif.

- B. Positif.
- C. Neutre.
- D. Zéro.

Afficher la réponse

16. A. E° tend à être négatif et G tend à être positif parce que les cellules électrolytiques sont non spontanées. Des électrons doivent être forcés vers l'intérieur du système pour que la réaction commence.

17. Quand les électrons sont forcés vers l'intérieur d'un système en appliquant un voltage extérieur, la réaction suivante a lieu :



Dans quel type de cellule cette réaction se produit-elle le plus vraisemblablement ?

- A. Cellule électrochimique.
- B. Cellule galvanique.
- C. Cellule (pile) de concentration.
- D. Cellule électrolytique.

Afficher la réponse

17. D. Les choix A et B sont identiques (synonymes). Les cellules (piles) de concentration n'ont aucune réaction chimique qui se produise. Seul le choix D décrit les cellules électrolytiques.

18. La cellule représentée possède des électrodes de Cu(s) partiellement plongées dans des solutions de $\text{CuSO}_4(\text{aq})$. Les électrons circulent à travers le voltmètre qui est fixé au fil joignant les deux cellules. Quel choix *n'est pas* vrai ?

- A. L'E de cette cellule est +.
- B. Les électrons circulent de la gauche vers la droite.
- C. C'est une cellule (pile) de concentration.
- D. Aucun des précédents.

Afficher la réponse

18. D. Toutes les réponses sont vraies parce que Cu(s) se dissout dans la cellule de gauche (anode) alors que Cu^{+2} se dépose sur l'électrode de droite (cathode). Finalement, les concentrations s'égalisent.

Les questions 19 à 21 se réfèrent aux données suivantes :

Quand le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est électrolysé, la réaction suivante a lieu : $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

19. Combien de faradays sont consommés pour électrolyser complètement 5 mol de H_2O_2 ?

- A. 2,5.
- B. 5,0.
- C. 7,5.
- D. 10,0.

Afficher la réponse

19. D. Un faraday est l'équivalent d'une mole d'électrons. Pour briser ou électrolyser 5 moles de H_2O_2 , 10 moles d'électrons sont nécessaires (notez le quotient molaire). 10 moles d'électrons = 10 faradays.

20. Quelle charge est nécessaire pour libérer 10 mol de H_2O ?

- A. 96 500 C.
- B. 193 000 C.
- C. 482 500 C.
- D. 965 000 C.

Afficher la réponse

20. D. Une mole d'électrons a une charge de 96 500 C. Utilisez le facteur de conversion :

Pour obtenir 10 moles de H_2O , 10 moles d' e^- sont nécessaires.

21. Quand H_2O_2 est électrolysé, combien de temps doit circuler un courant de 2 A pour libérer 2 mol de H_2O ?

- A. $9,65 \times 10^4$ s.
- B. $1,93 \times 10^5$ s.
- C. $4,83 \times 10^5$ s.
- D. $9,65 \times 10^5$ s.

Afficher la réponse

21. A. 1 A = 1 C/s. Pour obtenir 2 mol de H_2O , 2 mol de e sont nécessaires. Pour obtenir 2 mol de H_2O_2 :

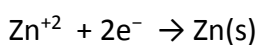
22. Si 8 A passent pendant 2 min à la cathode (où la réaction suivante a lieu, $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$), combien de grammes d' Ag(s) se plaquent sur la cathode ? ($\text{Ag} = 108 \text{ g/mol}$)

- A. 0,96 g.
- B. 1,02 g.
- C. 1,07 g.
- D. 1,12 g.

Afficher la réponse

22. C. Une mole d'Ag(s) se forme à partir de la réaction d'une mole d'e⁻ avec une mole d'Ag⁺.
Comme 2 min = 120 s, 8 A = 8 C/s.

23. Étant donné la réaction suivante :



Si 10 A de courant passent à la cathode

pendant 10 min, combien de Zn(s) se

forme-t-il ? (Zn = 65 g/mol)

- A. 1,5 g.
- B. 2,02 g.
- C. 2,54 g.
- D. 2,86 g.

Afficher la réponse

$$600 \text{ s} \times \frac{10 \text{ C}}{\text{s}} \times \frac{1 \text{ mol e}^{-}}{96\,500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Zn}}{2 \text{ mol e}^{-}} \times \frac{65 \text{ g}}{1 \text{ mol Zn}} = 2,02 \text{ g}$$

23. B.

Le terme indiqué montre que 2 mol d'électrons sont nécessaires pour produire 1 mol de Zn(s).

SOLUTIONS

NA

L'électrochimie

1. B. Dans toutes les cellules, la réduction a lieu à la cathode et l'oxydation a lieu à l'anode (RED CAT/ANOX).
2. B. Dans les cellules galvaniques, l'anode attire les anions. Les anions en solution vont vers

l'anode et les cations en solution vont vers la cathode. À l'anode, l'oxydation se produit (perte d'électrons) ; donc, à l'anode, des ions positifs sont formés ou des ions négatifs sont consommés. En conséquence, des ions négatifs se dirigent vers l'anode pour équilibrer les charges dans cette zone.

3. B. Comme $G^\circ = -nFE^\circ$, quand E° est positif, G est négatif.

4. D. Oxydation de $Mg(s)$:

Noez que, lorsque une réaction s'inverse, le signe d' E° change.

5. D. Prenez la première réaction et ajoutez-la à la seconde réaction. Multipliez l'équation inférieure par deux pour faire s'éliminer les électrons mais ne multipliez jamais la valeur de E° :

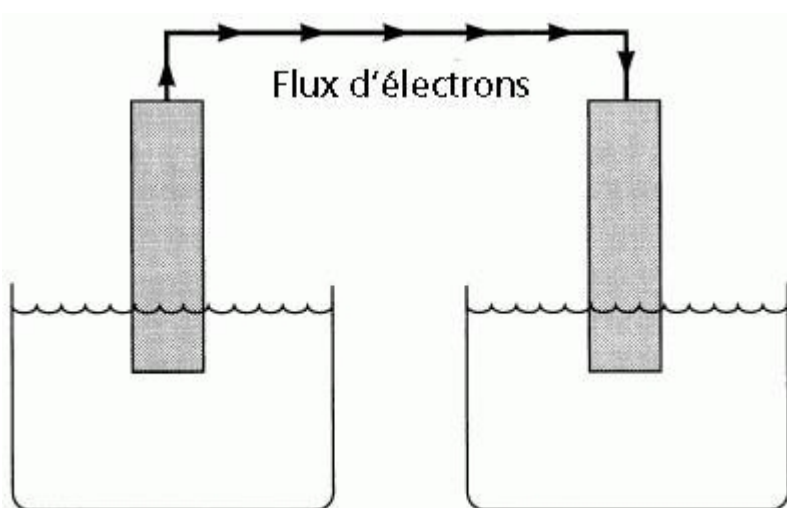
6. B. Puisque E° est négatif, G est positif et la réaction, telle qu'elle est écrite, n'est pas spontanée. Elle se déroule favorablement dans la direction inverse.

7. C. E° de la cellule = $E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$

$$E^\circ \text{ de la cellule} = (0,799) - (0,337) = 0,462 \text{ V}$$

La cathode est l'endroit où la réduction a lieu. Le potentiel de réduction le plus positif est l'endroit, dans une cellule, où se produit la réduction.

8. A. Comme 0,799 est supérieur à 0,337, Ag est réduit. Les électrons doivent donc circuler de la gauche vers la droite.



Ils doivent circuler de la gauche vers la droite parce que, pour obtenir un potentiel total de cellule positif, Ag^+ doit être réduit (à la cathode) et Cu doit être oxydé (à l'anode). Les électrons circulent de l'anode vers la cathode.

9. D. L'oxydation a lieu à l'anode. Comme $Cu(s)$ est oxydé, $Cu(s)$ est l'électrode anode.

L'anode est négative et attire les cations.

10. C. Comme E° est positif, G est négatif.

11. C. $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2} + 2\text{Ag(s)}$. La somme de ces coefficients est six. Quand vous multipliez les réactions par un coefficient, souvenez-vous de ne pas multiplier la valeur de E° .

12. D. Utilisez l'équation de Nernst :

$$E = 0,462 - 0,03 \log (0,1/0,01^2) = + 0,372 \text{ V}$$

Cela est une cellule fortement « non spontanée ».

$$E = E^\circ - 0,06 / 2 \log \frac{\text{Cu}^{+2}}{(\text{Ag}^+)^2}$$

13. C. Si $E = E^\circ - 0,06 / 2 \log$ et que Cu^+ augmente, le numérateur de la fraction précédente augmente et E diminue. Donc, E°/E doit augmenter et être supérieur à un.

14. C. Les ponts salins permettent le passage des ions, dans cet exemple, les anions SO_4^{-2} et Cl^- , pour équilibrer les charges négatives des deux cellules.

15. A. L'oxydation se produit à l'anode dans tous les types de cellules électrochimiques.

16. A. E° tend à être négatif et G tend à être positif parce que les cellules électrolytiques sont non spontanées. Des électrons doivent être forcés vers l'intérieur du système pour que la réaction commence.

17. D. Les choix A et B sont identiques (synonymes). Les cellules (piles) de concentration n'ont aucune réaction chimique qui se produise. Seul le choix D décrit les cellules électrolytiques.

18. D. Toutes les réponses sont vraies parce que Cu(s) se dissout dans la cellule de gauche (anode) alors que Cu^{+2} se dépose sur l'électrode de droite (cathode). Finalement, les concentrations s'égalisent.

19. D. Un faraday est l'équivalent d'une mole d'électrons. Pour briser ou électrolyser 5 moles de H_2O_2 , 10 moles d'électrons sont nécessaires (notez le quotient molaire). 10 moles d'électrons = 10 faradays.

20. D. Une mole d'électrons a une charge de 96 500 C. Utilisez le facteur de conversion :

Pour obtenir 10 moles de H_2O , 10 moles d' e^- sont nécessaires.

21. A. $1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$. Pour obtenir 2 mol de H_2O , 2 mol de e^- sont nécessaires. Pour obtenir 2 mol de H_2O_2 :

22. C. Une mole d'Ag(s) se forme à partir de la réaction d'une mole d'e⁻ avec une mole d'Ag⁺.
Comme 2 min = 120 s, 8 A = 8 C/s.

$$600 \text{ s} \times \frac{10 \text{ C}}{\text{s}} \times \frac{1 \text{ mol e}^-}{96\,500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol Zn}}{2 \text{ mol e}^-} \times \frac{65 \text{ g}}{1 \text{ mol Zn}} = 2,02 \text{ g}$$

23. B.

Le terme indiqué montre que 2 mol d'électrons sont nécessaires pour produire 1 mol de Zn(s).

Index

A

Accepteur d'électrons,33

Accepteur de protons,67

Acides faibles,65

Acides forts,64

Acides-bases d'Arrhénius,63

Acides-bases de Brønsted-Lowry,63

Acides-bases de Lewis,63

Anode,101

Atome,13

Atome central,35

B

Bases faibles,67

Bases fortes,64

C

Capacité de chaleur,87

Catalyseur,96

Cathode,101

Cellule électrolytique,101

Cellule galvanique,101

Chaleur de formation,86

Charge formelle,3638

Chimie en solution,55

Cinétique chimique,91

Complexe activé,93

Constante d'équilibre,9799

Constante d'hydrolyse,69

Constante d'ionisation acide (constante d'acidité),65

Constante d'ionisation basique,67

Constante universelle du gaz parfait,46

Contrôle cinétique,95

Contrôle thermodynamique,95

Courbes de titration,6970

D

Dalton,21

Densité,16

Diagrammes d'états,51

Diamagnétiques,25

Donneur d'électrons,33

E

Effet d'écran,31

Effet de l'ion commun,60

Électrochimie,101

Électrons,13

Électrons de valence,29

Endothermique,84

Énergie d'activation,94

Énergie de liaison,85

Énergie libre de Gibbs,88

Enthalpie,83

Enthalpie standard,86

de formation,83

de réaction,84

Enzymes,96

Équation d'Henderson-Hasselbach,76

Équation de Nernst,103

Équation des gaz de Van der Waals,48

Équations chimiques,17

Équilibration des charges et des masses,18

Équilibre chimique,97

Équivalent,60

État d'oxydation,16

État de transition,93

Exothermique,84

Expansion de valence,37

F

Fonction d'état,83

Force électromotrice,102

Forces de dispersion de London,49

Forces de Van der Waals,50

Forces intermoléculaires,4549

Formule empirique,14

Formule moléculaire,1314

Fraction molaire,45

G

Gaz parfait,45

Gaz réels,48

Groupes,27

H

Hybride de résonance,38

I

Indicateurs,72

Interactions entre dipôles,49

Isoélectrique,25

Isoélectronique,32

Isotopes,13

L

Liaison,29

Liaison covalente,33

polaire,41

Liaison hydrogène,49

Liaison ionique,33

Liaison polaire,41

Liaisons multiples,37

Ligne de congélation ou de fusion,52

Ligne de sublimation,52

Ligne de vaporisation,52

Loi (ou équation d'état) du gaz parfait,46

Loi d'action de masse,97

Loi d'Avogadro,46

Loi de Boyle,46

Loi de Charles,47

Loi de conservation de l'énergie,83

Loi de Dalton,49

Loi de diffusion de Graham,47

Loi de Faraday,106

Loi de Raoult,5557

Loi de vitesse,91

M

Mécanique quantique,21

Mécanisme de réaction,9192

Modèle électronique en points de Lewis,33

Molalité,555860

Molalité colligative,55

Molarité,59

Mole,1314

Molécules,13

Moment dipolaire,41

Moments de liaison,41

N

Neutrons,1321

Nombre atomique,13

Nombre azimutal, orbital ou de moment angulaire,22

Nombre d'Avogadro,1314

Nombre d'oxydation,16

Nombre quantique de spin,23

Nombre quantique magnétique,23

Nombres quantiques,22

Normalité,60

Noyau,13

O

Octet,34

Orbitales,2122

Oxydation,16

P

Paires (ou doublets) libres,34

Paramagnétiques,25

Période,27

pH,64

Poids atomique,13

Point d'ébullition,58

Point d'équivalence,70

Point de congélation,59

Point de mi-distance (ou point d'inflexion),72

Pont ionique,102

Potentiels de cellule,103

Potentiels de réduction,102

Pourcentage de masse,14

Pouvoir tampon,77

Pression de vapeur,57

Pression osmotique,59

Pression partielle,45

Principe d'exclusion de Pauli,24

Principe de Le Chatelier,98

Produit cinétique,95

Produit thermodynamique,95

Produits,17

Propriétés colligatives,5556

Protons,1321

R

Réactifs,17

Réduction,16

Région tampon,70

Règle de Hund,25

Règle de l'octet,35

S

Solution,55

Solvant,55

Stœchiométrie,13

STP,45

Structures de résonance,37

Système tampon,71

Systèmes thermodynamiques,83

T

Table périodique,27

Tampons,75

Théorie cinétique moléculaire des gaz parfaits,45

Théorie de l'état de transition,93

Théorie des collisions,93

Thermochimie,83

Titration,69

U

Unité de masse atomique,21

V

Vitesse de réaction,91

Vitesse moyenne,47

Vitesse quadratique moyenne,47

Vitesses initiales,92

VSEPR (Valence Shell Electron-Pair Repulsion),39